Nº D'ORDRE : 193

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Paul LARROQUE
Maître-Assistant à la Faculté des Sciences de Toulouse

1re THÈSE. — **Emploi du calcul automatique et de la diffraction des électrons dans l'étude de la constante réticulaire des très petits cristaux métalliques.**

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **1962, devant la Commission d'examen.**

M. G. DUPOUY, Membre de l'Institut, *Président.*
MM. J. WYART, Membre de l'Institut
E. DURAND, Doyen
L. LAFOURCADE, Professeur
} *Examinateurs.*

Imprimerie F. Boisseau
34, rue du Taur — TOULOUSE
1962

Nº D'ORDRE : 193

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Paul LARROQUE
Maître-Assistant à la Faculté des Sciences de Toulouse

1re THÈSE. — **Emploi du calcul automatique et de la diffraction des électrons dans l'étude de la constante réticulaire des très petits cristaux métalliques.**

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **1962, devant la Commission d'examen.**

M. G. DUPOUY, Membre de l'Institut, *Président.*
MM. J. WYART, Membre de l'Institut
E. DURAND, Doyen
L. LAFOURCADE, Professeur
Examinateurs.

Imprimerie F. Boisseau
34, rue du Taur — TOULOUSE
1962

UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

FACULTÉ DES SCIENCES

PERSONNEL

ADMINISTRATION :

M. DURAND. . . . . Doyen.
M. COMBES . . . . . Assesseur.

HONORARIAT :

M. CAMICHEL . . . . . Professeur honoraire, Membre de l'Institut.
M. CAPDECOMME . . Doyen honoraire.
M. CHALAUD . . . . . Professeur honoraire.
M. DELTHEIL . . . . . Recteur honoraire, Doyen honoraire, Professeur honoraire.
M. DUPOUY . . . . . Doyen honoraire, Membre de l'Institut, Directeur général honoraire du C.N.R.S.
M. GAUSSEN . . . . . Professeur honoraire, Correspondant de l'Institut.
M. JACOB. . . . . Professeur honoraire, membre de l'Institut.
M. MIGNONAC . . . . Professeur honoraire.

PROFESSEURS :

M. VANDEL . . . . . Zoologie, Membre de l'Institut.
M. CATHALA . . . . . Chimie, Physique et Electrochimie.
M. ESCANDE . . . . . Mécanique des Fluides, Membre de l'Institut.
M. JACQUES . . . . . Mathématiques générales.
M. DUPOUY. . . . . Physique, Membre de l'Institut.
M. CASTERAS . . . . . Géologie.
M. BEDOS . . . . . Chimie.
M. CAPDECOMME . . Minéralogie.
M. DUPIN . . . . . Radioélectricité.
M. TEISSIÉ-SOLIER Electrotechnique.
M. NOUVEL . . . . . Biologie générale.
M. GALLAIS. . . . . Chimie.
M. DURAND. . . . . Physique.
M. FERT . . . . . Physique.
M. DIEHL . . . . . Agronomie.
M. COMBES . . . . . Calcul différentiel et intégral.
M. LESBRE . . . . . Chimie organique.
M. BLAIZOT . . . . . Physiologie.
M. BRUNEL . . . . . Physiologie végétale.
M. MORQUER . . . . . Cryptogamie.
M. HURON . . . . . Mathématiques appliquées.
M. FOUCHE. . . . . Physique du Globe.
M. MARGULIS . . . . . Pédologie.
M. TRICHE. . . . . Chimie analytique et Spectographie.
M. PASQUALINI . . . Mathématiques.
M. LEDOUX. . . . . Zoologie appliquée.
M. RIVALS . . . . . Agriculture.
M. PERRIER . . . . . Physique.
M. MATHIS . . . . . Chimie.
M. ORLIAC . . . . . Géochimie et Minéralogie.
M. LAFOURCADE . . Physique.
M. ANGELIER . . . . . Zoologie.
Mlle de FERRE. . . . Botanique.
M. FARRAN. . . . . Minéralogie et Géotechnique.
M. LAUDET. . . . . Physique théorique et Calcul numérique.
M. SERFATY . . . . . Biologie animale.
M. NOUGARO. . . . . Hydraulique générale et appliquée.
M. LAGASSE . . . . . Electrotechnique.
M. GARDY . . . . . Génie Chimique.
M. BLANC . . . . . Physique Nucléaire.
M. BIREBENT . . . . . Electronique appliquée.
M. VOIGT . . . . . Chimie minérale.
M. LEREDDE. . . . . Botanique.
M. LELUBRE. . . . . Géologie.
M. TROCHAIN . . . . . Botanique.
M. GOUYON. . . . . Mécanique rationnelle et appliquée.

PROFESSEURS SANS CHAIRE :

M. BAYET . . . . . Physique.
M. LACROIX . . . . . Techniques agricoles.
M. HAMANT . . . . . Botanique.
Mme BRUNEL . . . . . Physiologie végétale.
M. GAUTIER . . . . . Physique propédeutique.
Mlle BERDUCOU. . . . Physiologie végétale.
M. MASDUPUY . . . . Chimie propédeutique.

MAITRES DE CONFÉRENCES :

M. LALAGÜE . . . . . Mathématiques.
M. BLANCHARD . . . Mathématiques.
M. LASCOMBES . . . . Botanique.
M. MARONI . . . . . Chimie.
M. SECONDAT . . . . . Zootechnie et Hydrobiologie appliquée.
M. MIQUEL . . . . . Chimie propédeutique.
M. PICCA . . . . . Physique.
M. RAYNAUD Pierre Physiologie animale.
M. GERBER . . . . . Mécanique des Fluides.
M. ASSELINEAU . . . Chimie biologique.
M. MÉRIC . . . . . Mathématiques appliquées.
M. COLIN. . . . . Physique.
M. BEETSCHEN. . . . Biologie générale.
M. PULOU . . . . . Minéralogie.
M. MARTIN . . . . . Physiologie végétale.
M. LACOSTE . . . . . Electrotechnique.
M. AGID. . . . . Physiologie.
M. MONTEL . . . . . Chimie.
M. COULON . . . . . Physique industrielle.
M. REY . . . . . Botanique.
M. CRUMEYROLLE . Mathématiques.
M. JOURDHEUIL. . . Zoologie.
M. BUGAREL. . . . . Génie chimique.
M. BONNET. . . . . Maître de conférences adjoint.

CHARGÉS DES FONCTIONS DE MAITRE DE CONFÉRENCES :

M. MASCART . . . . . Mathématiques.
M. CAMBOU . . . . . Physique.
M. MEDIONI . . . . . Psychophysiologie comparée.

SECRÉTARIAT :

M. ARGILAS . . . . . Secrétaire Principal.

UNIV. LEIDEN

A MONSIEUR L. LAFOURCADE

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE TOULOUSE

Hommage respectueux.

A MA FEMME

A MES FILLES

« *Le commentaire est libre, mais les faits sont sacrés* ».

C. P. Scott.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546525_0062

REMERCIEMENTS

J'adresse mes très respectueux remerciements à M. le Directeur général G. Dupouy, membre de l'Institut, pour la sollicitude dont il a fait preuve à mon égard en m'accueillant dans son laboratoire et en me faisant l'honneur d'accepter la présidence du jury.

Je suis très reconnaissant à M. le Professeur J. Wyart, membre de l'Institut, d'avoir bien voulu venir à Toulouse pour juger ce travail.

C'est pour moi un très agréable devoir que de remercier M. le Doyen E. Durand d'avoir mis à ma disposition les installations de l'Institut de Calcul Numérique. Toute une partie de cette étude n'aurait pu être réalisée sans sa bienveillance.

Ma très vive gratitude va à M. le Professeur L. Lafourcade, à qui tant de liens m'attachent depuis vingt années. Ce n'est pas, en effet, sans une certaine émotion que j'évoque notre premier contact, alors que, candidat au baccalauréat, j'avais la chance de bénéficier de ses leçons sur les bancs du Lycée de Montauban. Plus tard, en remplissant auprès de lui les fonctions d'assistant, j'ai pu compléter encore mes connaissances en physique. En tant que directeur de thèse il m'a réellement initié au travail de laboratoire et, au cours de fructueuses conversations, j'ai encore beaucoup appris de lui. J'ai donc contracté envers mon maître une énorme dette de reconnaissance.

Je tiens également à signaler l'aide souriante que m'ont apportée MM. Nguyen Quat Ti attaché de recherches, J.-J. Couderc attaché de recherches et L. Durrieu ingénieur au C.N.R.S., respectivement dans l'exécution de certains calculs, la traduction d'articles étrangers et les observations au microscope électronique.

Je remercie en outre Mme P. Baylac et M. P. Laflou qui m'ont efficacement secondé dans le gros travail de préparation des calculs. Ce dernier a, de plus, exécuté en collaboration avec M. M. Provincial les dessins de cette thèse.

Enfin j'ai grand plaisir à citer MM. J. Bourniquel, L. Sirven et Mme J. Barrachet qui m'ont apporté leur appréciable concours pour la réalisation des photographies et la mise au net du manuscrit.

INTRODUCTION

Considérons un cristal limité par des faces planes parallèles deux à deux, et la famille des plans réticulaires parallèles à deux de ces faces. Il semble probable que la distance de deux plans voisins soit différente suivant que ces deux plans sont pris à l'intérieur du cristal ou au voisinage de la surface (fig. 1).

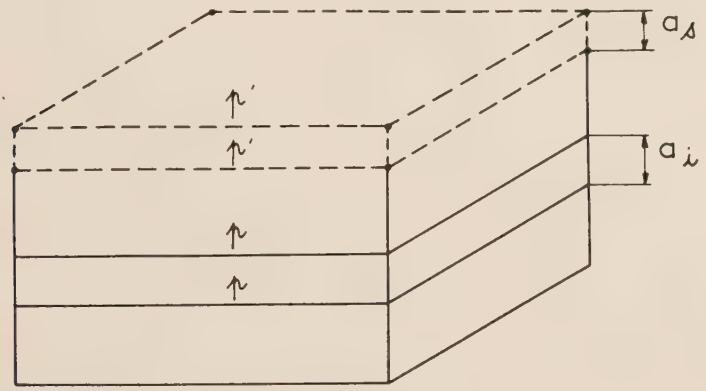

Fig. 1. — Distance interréticulaire, *à la surface* du cristal et *dans* le cristal.

En effet, dans le premier cas les atomes d'un plan (p par exemple) sont soumis à des forces *identiques* suivant les deux directions de la normale, tandis que dans le deuxième cas (plans p', par exemple) ils sont soumis à des forces *non compensées*. La distance d'équilibre a_s doit donc être différente de la distance d'équilibre a_i.

Tant que les dimensions du cristal sont de quelques centaines d'Angströms, celui-ci comporte des centaines de plans réticulaires identiques et l'influence de l'effet de surface sur l'équidistance moyenne peut, sans doute, être négligée.

Lorsque les dimensions du cristal diminuent, l'effet de surface prend une influence croissante. A la limite, lorsque le cristal est

réduit à une simple molécule, cet effet serait accusé à l'extrême et expliquerait, par exemple (1), la différence des distances entre les ions Na et Cl dans le cristal d'une part (2,81 Å) et dans la molécule d'autre part (2,51 Å).

Dès 1928, un travail théorique de Lennard-Jones (2,3) prévoyait une augmentation de constante réticulaire pour les petits cristaux homoatomiques et une diminution pour les petits cristaux ioniques.

L'étude expérimentale put être abordée grâce à la diffraction des électrons et donna, comme nous le verrons au chapitre I, des résultats contradictoires.

Néanmoins, une analyse précise des diagrammes de diffraction électronique obtenus avec des micro-cristaux montre, en général, des *anomalies* de diamètre. Au-dessous d'une certaine dimension ($\sim$ 30 Å) les maximums de diffraction sont déplacés. Comme le diamètre des anneaux est lié à la constante réticulaire, on a, depuis plus de vingt ans, assimilé simplement le déplacement relatif des maximums à la variation relative du paramètre.

Le but du présent travail, limité aux *cristaux métalliques* est de montrer, par une étude quantitative, que cette vue schématique du problème est insuffisante, car elle néglige des effets qui *à eux seuls* sont susceptibles de modifier la position des maxima de diffraction.

Cette étude comporte essentiellement :

— *Une partie théorique* qui a pu être réalisée grâce au calculateur électronique de l'Institut de Calcul Numérique de la Faculté des Sciences de Toulouse, dirigé par M. le Doyen E. Durand. Nous avons pu ainsi calculer la fonction d'interférence pour de très petits cristaux cubiques à faces centrées, cubiques centrés et hexagonaux.

— *Une partie expérimentale* effectuée au Laboratoire d'Optique Electronique de Toulouse, que dirige M. le Directeur général G. Dupouy ; elle utilise la diffraction des électrons et, accessoirement, la microscopie électronique.

CHAPITRE PREMIER

APERÇU HISTORIQUE
JUSTIFICATION DU PRÉSENT TRAVAIL

Nous donnons, d'abord, un bref historique des travaux théoriques et expérimentaux se rapportant à ce qu'il est convenu de nommer « l'influence de la dimension des cristaux sur la constante réticulaire ». Cet aperçu est limité aux *cristaux métalliques* qui font seuls l'objet de cette étude. La critique des méthodes et des résultats antérieurs nous amènera tout naturellement à la justification de notre travail.

1.1. Aperçu historique

Lennard-Jones (3) écrit l'énergie potentielle mutuelle de deux atomes à liaison non-ionique, sous la forme :

$$E = \frac{\lambda}{r^n} - \frac{\mu}{r^m}$$

expression dans laquelle le premier terme représente une répulsion, le deuxième une attraction. Pour obtenir une position d'équilibre stable, il faut nécessairement $n > m$; Lennard-Jones adopte $n = 9$, $m = 5$. L'énergie potentielle d'un atome due au reste du cristal est alors calculée et la distance d'équilibre pour *l'édifice indéfini* en découle. Ce calcul appliqué a un cristal de 500 *atomes* donne une distance d'équilibre augmentée de 5% par rapport à celle du cristal massif. Notons que ce résultat, obtenu sans faire intervenir la *structure* du corps ne saurait donner qu'un ordre de grandeur.

Nous citons les études expérimentales en les groupant d'après les conclusions auxquelles elles aboutissent.

a) Résultats favorables à la diminution de la constante réticulaire.

Selon Chia Si Lu et Malmberg (4) le paramètre de l'or est de 0,4% inférieur à la valeur normale, tandis que Boswell (5,6) publie une diminution de 2% pour des cristaux d'or de 20 Å.

Berry (7) dans une étude de 1952, étudie les cristaux d'argent. A notre connaissance, il est le premier auteur préoccupé par la variation du paramètre cristallin à confronter, dans un même travail, les diagrammes de diffraction électronique et le *calcul* rigoureux des intensités diffractées. Sa conclusion indique une contraction de 2,7% pour des cristaux de 30 Å.

Borel (8), au cours de son travail de thèse, daté de 1955, portant également sur l'argent, est amené accessoirement à donner son avis sur la constante réticulaire de ce métal ; il conclut à une contraction de 3% pour des cristaux de 30 Å.

b) Résultats favorables à l'augmentation de la constante réticulaire.

En 1936, Riedmiller (9) trouve pour des films de Ni, Au et Ag des paramètres augmentés de 1,2%, 0,8% et 1% respectivement, tandis que Cosslett (10) obtient, pour des films d'indium, une augmentation de 0,7%.

Dankov et Shishakov (11) constatent, en 1939, un élargissement de 1,5% du réseau du Fer.

Shishakov (12,13) annonce, en 1940, une dilatation de 1,8% du réseau du cuivre, et en 1952, une dilatation de 1,5% du réseau du platine.

Chatterjee (14) enfin, étudie, en 1957, des films d'or d'épaisseur variable et donne une augmentation du paramètre de 5% pour des films d'épaisseur 1 Å.

c) Résultats favorables à l'invariabilité de la constante réticulaire.

Shishakov (13) dans son article, déjà cité, de 1952, estime normale la constante réticulaire de l'aluminium, sans préciser, il est vrai, la grosseur des grains.

Pour des cristaux d'or de 50 Å, Meyerhof (15) ne constate aucune anomalie de paramètre.

Cet historique appelle les remarques suivantes :

1° Les tenants d'une constante réticulaire invariable paraissent, ou bien avoir omis de contrôler la grosseur des cristaux étudiés, ou bien avoir limité leur recherche à des cristaux *trop gros*.

2° Nous constatons des *contradictions* entre auteurs au sujet d'une *même substance*. Par exemple, Riedmiller et Berry donnent des résultats de sens opposé pour l'argent. De même, la variation relative du paramètre de l'or donnée par Riedmiller et Chatterjee est de signe contraire à celle annoncée par Boswell.

3° La position des maxima expérimentaux est comparée à celle des maxima théoriques donnée par la formule de Bragg qui n'est elle-même valable que pour un cristal indéfini.

4° La plupart de ces travaux ont consisté à comparer le diagramme d'un film métallique obtenu par condensation sous vide au diagramme d'une autre substance prise pour étalon.

Les substances étalons ont été suivant les auteurs, l'or (9, 16, 17), le graphite (16), KCl (18), K Br (7), Zn O (4) Si_2O_5 (19). Naturellement il est délicat d'affirmer que les constantes réticulaires dans les films étalons sont les mêmes que dans le cristal massif, ce qui a donné lieu à une véritable « querelle des étalons ».

5° La structure des cristaux est supposée indépendante de leurs dimensions.

1.2. Justification du présent travail

Ce sont les trois dernières remarques qui ont guidé notre travail.

A. — *Partie théorique*

Avant d'imputer le déplacement des maxima de diffraction à une variation de constante réticulaire, il importe de vérifier si la *petite dimension* des cristaux ne suffit pas *à elle seule* à provoquer un déplacement de ces maxima par rapport à ceux du cristal massif.

Dans ce but nous avons entrepris, à l'aide d'un calculateur électronique, une *véritable étude générale des intensités diffractées par les très petits cristaux* homoatomiques *CFC*, *CC* et *HC*. Le nombre d'atomes des cristaux étudiés varie de 9 à 1200 environ. Cette méthode a permis également d'étudier l'influence de la *forme* des cristaux ainsi que l'influence des *défauts d'empilement* qui, nous le verrons, présente, d'après nous, une grande importance pour les cristaux *CFC*.

A notre connaissance, cette étude théorique des intensités n'avait jamais fait l'objet, jusqu'à ce jour, de développements aussi importants que ceux du présent mémoire, sans doute à cause de la grosse masse de calculs qu'elle nécessite ; ceux-ci sont rendus accessibles, actuellement, par l'entrée des calculateurs électroniques dans la pratique courante.

B. — *Partie expérimentale*

Notre étude expérimentale a porté sur les métaux suivants déposés par vaporisation thermique sur un support amorphe :

Or — Argent — Fer — Vanadium

On trouvera à l'appendice I un tableau des constantes physiques de ces métaux.

Les raisons de ce choix sont les suivantes :

1° Ces métaux sont assez faciles à évaporer et donnent des résultats reproductibles.

2° Ce choix comporte deux métaux *CFC* et deux métaux *CC*, pour donner la même importance à ces deux structures et vérifier si cette dernière a un effet décisif sur la position des maxima. Les métaux hexagonaux compacts n'ont pas été étudiés systématiquement ; mais cette structure a été envisagée dans les diagrammes théoriques *comme structure limite* lorsqu'on multiplie les défauts d'empilement.

3° Les métaux précédents permettent d'obtenir des diagrammes utilisables pour des films dont l'épaisseur équivalente est de l'ordre de 2 Å, tandis que la dimension moyenne des cristaux peut varier de 10 à 60 Å. C'est précisément cette gamme de dimensions qui permet d'observer des déplacements importants dans les maxima de diffraction.

Afin d'éviter l'emploi de films étalons (voir remarque 4 précédente) nous comparons, dans chaque expérience, deux films de la *même substance* mais formés de cristaux de *dimensions moyennes différentes*. Par exemple, pour l'étude de l'or nous comparons un film « épais » (100 Å environ) contenant de « gros » cristaux (60 Å) à des films « minces » d'épaisseur décroissant de 12 Å à 1 Å conte-

nant de « petits » cristaux (30 à 10 Å). Les deux diagrammes sont enregistrés au moyen d'un *double-obturateur* sur une plaque photographique unique. Le résultat se présente sous la forme de deux familles de demi-anneaux concentriques limités à un diamètre commun. S'il y a une variation dans les rayons des deux systèmes d'anneaux, un *décrochement* apparaît sur le diamètre de séparation. Bien entendu ce premier examen doit être complété par un enregistrement microdensitométrique. Il reste ensuite à interpréter ces variations de rayon.

CHAPITRE II

THÉORIE DE LA DIFFRACTION PAR LES TRÈS PETITS CRISTAUX

2.1. Diffusion cohérente des électrons par un atome

A la différence des rayons X qui sont diffusés essentiellement par le cortège électronique de l'atome et des neutrons qui le sont uniquement par le noyau, les électrons sont diffusés par les diverses parties de l'atome avec toutefois prédominance de l'effet du noyau.

C'est précisément parce que les dimensions de l'atome ne sont pas négligeables devant la longueur d'onde du faisceau incident (*) qu'il y a lieu de considérer un *facteur de diffusion atomique f pour les électrons* (20) ; on peut considérer qu'il est la conséquence des déphasages subis par l'onde incidente selon la région de l'atome traversée (fig. 2.1.)

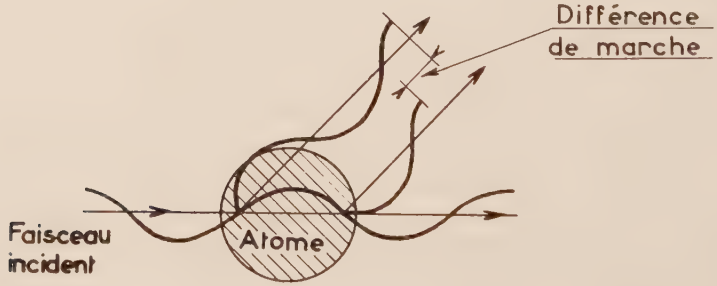

Fig. 2.1. — Différence de marche entre les ondes diffusées par les diverses parties d'un atome. D'après Klug et Alexander (21).

(*) C'est la grande différence entre la longueur d'onde associée aux neutrons ($\lambda \sim 1$ Å pour des neutrons thermiques) et la dimension du noyau (10^{-5} Å) qui est responsable du caractère isotrope de la diffusion des neutrons par un atome.

Parmi les diverses définitions qui peuvent être données de f, nous retiendrons la suivante :

Soit un faisceau incident contenant N électrons par cm² de section et tombant sur une cible formée d'un atome unique ; par définition, le nombre d'électrons par unité d'angle solide, diffusés sous l'angle 2θ est, pour tout l'atome :

$$N \cdot f^2$$

Notons que :

1° f^2 est homogène au carré d'une longueur.
2° f est une fonction de θ et λ.

Ce langage *corpusculaire* se transpose facilement dans la représentation *ondulatoire* de l'électron (22). Soit, en effet, un faisceau parallèle de particules se déplaçant à la vitesse v dans la direction positive d'un axe z ; ce faisceau peut être représenté par l'onde plane

$$e^{ikz}$$

avec

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \left| \frac{2\pi m \overrightarrow{v}}{h} \right|$$

Ce mode d'expression décrit en réalité un faisceau contenant un électron par unité de volume, ou, ce qui revient au même, v électrons par cm² de section et par seconde.

Représentons l'onde diffusée au point (r, θ, φ) par

$$\frac{1}{r} \cdot f \cdot e^{ikr}$$

Dans cette onde diffusée, le nombre d'électrons traversant par seconde l'élément d'aire ds placé en ce point est

$$\frac{f^2}{r^2} \cdot v ds = v f^2 \cdot \frac{ds}{r^2}$$

Si on suppose maintenant que le faisceau incident contenait N électrons/cm².s, nous aurons à la traversée de ds :

$$N f^2 \cdot \frac{ds}{r^2} \text{ électrons/s}$$

ou encore $N f^2$ électrons par unité d'angle solide, résultat qui concorde bien avec la définition antérieure.

Par suite de son importance dans tous les phénomènes d'interaction électron-matière, le facteur f a fait l'objet de travaux tant expérimentaux que théoriques. Nous indiquons le principe du calcul de f effectué par Born puis par Mott (23) selon une méthode simplifiée, avec d'inévitables approximations. Disons seulement que le problème revient à intégrer l'équation de Schrödinger :

$$\Delta\Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}[E - V(r)]\,\Psi = 0$$

Ψ = fonction d'onde caractérisant le faisceau.
E, $V(r)$ = énergie totale et énergie potentielle de l'électron dans le champ de force de l'atome cible.

Les approximations faites peuvent se résumer ainsi :

1° Atome a symétrie sphérique (*).

2° Onde incidente *peu* diffusée par l'atome (**).

En cherchant une solution de la forme :

$$\Psi = e^{ikz} + \frac{1}{r} \cdot f \cdot e^{ikr}$$

on trouve, en utilisant le système ues.cgs :

$$f = \frac{e^2}{2mv^2} \cdot \frac{Z - F_x}{\sin^2\theta}$$

ou

$$\boxed{f = \frac{e^2 m}{2h^2} \cdot \frac{Z - F_x}{\sin^2\theta/\lambda^2}} \qquad (2.1)$$

F_x étant le facteur d'amplitude atomique pour les rayons X (***)

donné par $$F_x = 4\pi \int_0^\infty \rho(r) \cdot \frac{\sin Xr}{Xr} \cdot r^2 dr$$

(*) Faute de quoi, f est fonction non seulement de θ et λ, mais aussi de l'*orientation de l'atome* par rapport au faisceau incident.

(**) Approximation d'autant plus valable que l'atome est plus léger et les électrons plus rapides.

(***) 1) F_x est le rapport entre l'amplitude X diffusée par un atome et celle diffusée par un électron unique ; c'est un nombre pur.

2) On pose parfois (dans les ouvrages allemands en particulier) $F_e = Z - F_x$ dénommé *facteur d'amplitude* pour les électrons. Toute confusion doit être évitée entre F_e et f.

avec $$X = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$$

$\rho\ (r)$ = nombre d'électrons par unité de volume.

Le calcul de f se ramène donc à celui de F_x ; celui-ci nécessite la connaissance de $\rho\ (r)$ dont le calcul rigoureux n'est possible que pour les atomes H et He. Pour les autres éléments, il faut encore faire appel à des approximations : selon la valeur de Z, on utilise la méthode de Hartree ($Z < 18$) ou de Thomas-Fermi ($Z > 18$). Les résultats sont consignés dans des tables.

Dans ce travail, nous avons utilisé les tables dressées d'après la méthode de Thomas-Fermi, puisque les corps étudiés vont du vanadium ($Z = 23$) à l'or ($Z = 79$). On trouvera, à l'appendice II, une table des valeurs de f^2. Pour utiliser celle-ci, les valeurs de la variable, définie dans le système ues.cgs

$$\mu = \frac{3^{2/3} \cdot h\nu \sin \theta}{2^{7/3} \cdot \pi^{1/3} \cdot e^2 \cdot Z^{1/8}} = K \frac{\sin \theta}{\lambda} \cdot \frac{1}{Z^{1/3}}$$

ont été transformées en celles de la nouvelle variable

$$x = \frac{4\pi a \sin \theta}{\lambda}$$

(a étant une longueur de référence, *a priori* quelconque)

variable qui nous servira tout au long de ce travail. On trouve facilement, en introduisant les valeurs numériques des constantes physiques données à l'appendice I :

$$\mu = 0{,}47.10^{-8} \cdot \frac{4\pi a \sin \theta}{\lambda} \cdot \frac{1}{Z^{1/3}}$$

d'où : $$x = 2{,}13.10^{8} \cdot a \cdot Z^{1/3} \cdot \mu$$

Ainsi ont été établies les tables de l'appendice III (*).

Lorsque cela a été nécessaire, nous avons procédé à une *interpolation graphique* soignée.

Il est évidemment intéressant d'obtenir une représentation simple et aussi valable que possible de la variation de f en fonction de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$, c'est-à-dire de la variable universelle x.

(*) En donnant à a la valeur de la constante réticulaire du métal considéré.

Pauling et Sherman (24) en ajoutant une correction d'écran au modèle antérieur ont tracé les courbes de F_x en fonction de $\frac{\sin\theta}{\lambda}$ pour tous les atomes. Une étude attentive de ce réseau de courbes montre que, pour les métaux lourds, et pour des valeurs de $\frac{\sin\theta}{\lambda}$ comprises entre 0,2 et 0,6 (*), $Z - F_x$ peut être considéré comme proportionnel à $\frac{\sin\theta}{\lambda}$ avec une erreur de l'ordre de 10 % ; la formule 2.1 montre alors que f^2 varie selon une loi en $\frac{1}{\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2}$ c'est-à-dire en $\frac{1}{x^2}$.

La même conclusion peut être tirée des tables de l'appendice III (Bullard et Massey) (25), comme le montre le tableau 2.1 établi pour l'or à partir de ces dernières.

TABLEAU 2.1

Vérification de la loi : $f^2 = \frac{K}{x^2}$ (cas de l'or)

x	7,46	11,2	14,9	18,6	22,4	26,1	29,8
$f^2 . 10^{-8}$	125	63,3	37,2	22,4	14,5	9,94	8,10
$f^2 . x^2$	700	810	810	780	720	680	720

Cette loi simple nous paraît donc parfaitement valable pour notre travail, et il n'est pas certain qu'elle soit, dans l'absolu, beaucoup plus mauvaise que celle constituée par l'expression complète de f^2 résultant d'approximations faites dans la résolution de l'équation de Schrödinger et le calcul de $\rho\,(r)$.

2.2. Diffusion incohérente des électrons par un atome

Nous évoquons ce problème uniquement dans l'intention de montrer plus loin (chap. IV) que la diffusion incohérente est négligeable dans cette étude.

Bewilogua (26) s'appuyant sur une théorie de Heisenberg (27) a fait, pour les rayons X, le calcul de l'intensité incohérente diffrac-

(*) L'anneau 111 de l'or correspond à $\sin\theta/\lambda = 0{,}22$.

tée par un atome de numéro atomique Z. Peu de temps après, Morse (28) a montré que le même calcul s'appliquait à des électrons rapides et a donné l'expression de l'intensité incohérente diffractée par un atome :

$$I_{inc} = \frac{I_0}{r^2} \cdot \frac{4}{a_0^2} \cdot \frac{Z\ S}{\left(\frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}\right)^4} = \frac{I_0}{r^2} \cdot \frac{4\ a^4}{a_0^2} \cdot \frac{Z\ S}{x^4}$$

a_0 = premier rayon de Bohr

La fonction S, calculée selon la méthode de Thomas-Fermi (29, 30) est une fonction universelle (*) dont on trouvera une table à l'appendice IV. Pour utiliser celle-ci nous avons encore transformé les valeurs de la variable :

$$\nu = \frac{\mu}{6\ \pi Z^{1/3}}$$

en celles de la variable x, soit :

$$x = 40{,}1\ .\ 10^8\ .\ a\ .\ Z^{2/3}.\ \nu$$

2.3. Diffraction des électrons par un très petit cristal Formule de Debye

L'idée essentielle du calcul de l'intensité Debye-Scherrer diffractée par un *petit* cristal est d'abandonner la notion de plans réflecteurs, à vrai dire imprécise pour un édifice dont l'arête vaut quelques fois la constante réticulaire, et d'étudier directement les interférences entre les ondes diffractées par les divers ions du réseau. Cela revient à considérer le cristal comme une grosse molécule qui se présenterait au faisceau sous toutes les orientations possibles.

Le calcul qui va suivre comporte encore l'approximation d'atomes à *symétrie sphérique*, hypothèse qui permet de remplacer chaque atome par un point de pouvoir diffusant f. Malgré la déformation du nuage électronique due aux forces de cohésion, l'approximation faite ici est doublement permise, car :

1° les couches internes sont, en principe, peu affectées par la déformation envisagée ;

(*) S est visiblement une grandeur sans dimension.

2° dans le cas de la diffraction des *électrons*, c'est la diffusion par le noyau qui reste prépondérante, ainsi que nous l'avons déjà signalé.

Considérons un cristal *fini* et, pour l'instant, immobile. Faisons choix, à l'intérieur, d'un atome M pour origine (fig. 2.2).

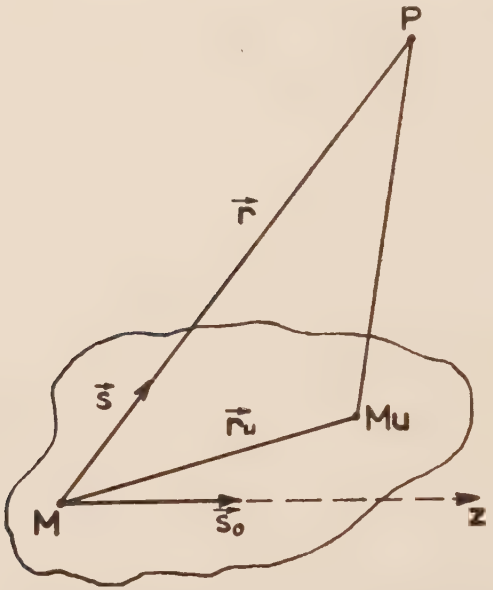

Fig. 2.2. — Définition des vecteurs $\vec{r}$ et $\vec{r_u}$.

Soient M_u un autre atome du cristal et P le point où nous désirons calculer l'intensité diffractée. Soit enfin $\vec{s_o}$ un vecteur unitaire caractérisant une onde plane incidente Ae^{ikoz} ($\vec{k_o} = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \vec{s_o}$) et $\vec{s}$ un vecteur unitaire dirigé selon MP et formant un angle 2θ avec le précédent.

La différence de marche entre M et M_u est :

$$(\vec{s_o} - \vec{s}) \cdot \vec{r_u} \qquad \vec{r_u} = \overrightarrow{MM_u}$$

D'où, en négligeant r_u devant r, l'expression de l'amplitude diffractée en P par l'atome M_u de facteur de diffusion f_u :

$$\psi_u = \frac{A}{r} \cdot e^{i \vec{k} \vec{r}} \cdot e^{i(\vec{k_o} - \vec{k}) \cdot \vec{r_u}} \cdot f_u$$

L'amplitude diffractée par tout le cristal est :

$$\psi = \sum_u \psi_u = \frac{A e^{i \vec{k} \vec{r}}}{r} \cdot \sum_u f_u \, e^{i(\vec{k_o} - \vec{k}) \cdot \vec{r_u}}$$

et l'intensité au point P :

$$I = \psi \psi^* = \frac{I_o}{r^2} \sum_u \sum_v f_u f_v \, e^{i(\vec{k_o} - \vec{k}) \, v \, \vec{r_{uv}}}$$

$$= \frac{I_o}{r^2} \sum_u \sum_v f_u f_v \, e^{ik(\vec{s_o} - \vec{s}) \cdot \vec{r_{uv}}}$$

$$= \frac{I_o}{r^2} \sum_u \sum_v f_u f_v \, e^{ik \vec{S} \cdot \vec{r_{uv}}}$$

en posant :

$$\vec{r_{uv}} = \vec{r_u} - \vec{r_v}$$

$$\vec{S} = \vec{s_o} - \vec{s}$$

Supposons maintenant que le cristal prenne, autour d'une position moyenne, toutes les orientations possibles et calculons l'intensité *moyenne* diffractée en P. On a (fig. 2.3) :

$$\vec{S} \cdot \vec{r_{uv}} = 2 \sin \theta \cdot r_{uv} \cdot \cos\alpha$$

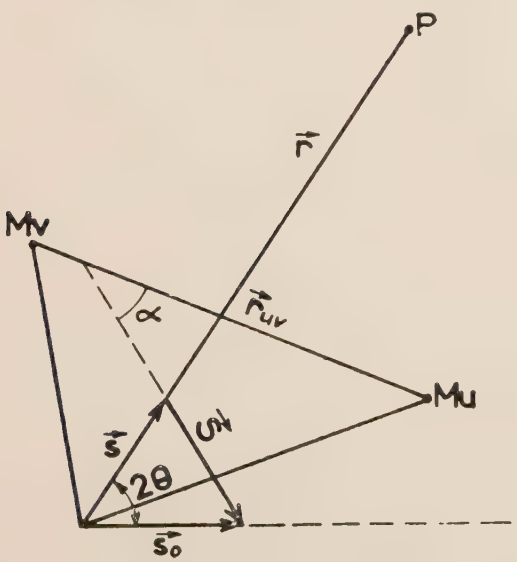

Fig. 2.3. — Définition du vecteur $\vec{r_{uv}}$ et de l'angle α.

L'angle α ainsi introduit a ceci de remarquable qu'il lie une direction donnée *dans le cristal* $(\overrightarrow{r_{uv}})$ à une direction donnée *dans l'espace* $(\overrightarrow{S})$.

La probabilité pour la direction r_{uv} de se trouver dans l'angle solide $d\Omega$ est :

$$\frac{d\Omega}{4\pi} = \frac{2\pi \sin\alpha \, d\alpha}{4\pi} = \frac{1}{2} \sin\alpha \, d\alpha$$

L'intensité moyenne cherchée vaut alors :

$$I = \frac{I_o}{r^2} \sum_u \sum_v \frac{1}{2} f_u f_v \int_o^{\pi} e^{ik \cdot 2 \sin\theta \, r_{uv} \cos\alpha} \sin\alpha \, d\alpha$$

Posons à nouveau :

$$2k \sin\theta = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda} = X$$

L'intégrale se calcule facilement :

$$\int_o^{\pi} e^{i X r_{uv} \cos\alpha} . \sin\alpha \, d\alpha = \frac{2 \sin X r_{uv}}{X r_{uv}}$$

Nous écrirons :

$$X r_{uv} = a X . \frac{r_{uv}}{a} = x . a_{uv}$$

a étant alors une longueur prise pour unité, par exemple l'arête de la maille dans un cristal cubique.

Nous introduisons ainsi deux grandeurs *sans dimensions*, x caractérisant l'angle de diffraction :

$$x = \frac{4\pi a \sin\theta}{\lambda}$$

et a_{uv} les distances entre les atomes du cristal.

Dans le cas d'un cristal *homoatomique*, le seul qui sera considéré ici :

$$f_u = f_v = f$$

et

$$I = \frac{I_o}{r^2} . f^2 \sum_u \sum_v \frac{\sin x \, a_{uv}}{x a_{uv}}$$

La distance r_{uv} est représentée plusieurs fois dans le cristal ; désignons la, désormais par r_i, et soit A_i sa « fréquence ». La série précédente peut s'écrire

$$I = \frac{I_o}{r^2} \cdot f^2 \cdot \sum_i A_i \frac{\sin a_i x}{a_i x} \qquad (2.2)$$

l'indice i est donc relatif à un *segment* du réseau, de longueur donnée et d'orientation quelconque.

La fonction : $\left| \; G = \sum_i A_i \frac{\sin a_i x}{a_i x} \; \right|$

a été appelée par Debye et Ehrenfest, *fonction d'interférence.* On voit qu'elle est le facteur géométrique de l'intensité diffractée. La formule (2.2) est habituellement appelée formule de Debye (*).

Finalement l'intensité D.S cohérente diffractée par un cristal homoatomique, en un point d'un anneau, c'est-à-dire aussi par *unité de longueur de l'anneau,* s'écrit, à un facteur de proportionnalité près :

$$\left| \; I = f^2 G \; \right|$$

Les valeurs théoriques de l'intensité déduites de cette dernière formule sont, alors, immédiatement comparables à celles que donnent, d'après les diagrammes expérimentaux, les appareils enregistreurs, si l'on admet que la densité optique de l'émulsion est proportionnelle à la « lumination » électronique.

(*) Signalons que James (31) a fait le pont entre cette conception « moléculaire » de la diffraction et la conception « réticulaire » classique qui aboutit, pour un cristal prallélépipédique d'arêtes $N_1\, a$, $N_2\, a$, $N_3\, a$ à la fonction d'interférence de Laue

$$\frac{\sin^2 N_1 \xi\pi}{\sin^2 \xi\pi} \cdot \frac{\sin^2 N_2 \eta\pi}{\sin^2 \eta\pi} \cdot \frac{\sin^2 N_3 \zeta\pi}{\sin^2 \zeta\pi}$$

ξ, η, ζ, étant les coordonnées d'un point du réseau réciproque.

Sa démonstration repose sur le développement :

$$\frac{\sin^2 N \xi\pi}{\sin^2 \xi\pi} = N + 2 \sum_{n=1}^{n=N-1} (N - n) \cos 2\pi n \xi$$

CHAPITRE III

EMPLOI DU CALCUL AUTOMATIQUE

Germer et White (32) d'une part, James (31) d'autre part, ont appliqué la formule de Debye à des cristaux de structure, forme et taille données. Pour des raisons techniques, tenant à la difficulté et à la longueur des calculs, ces auteurs ont, ou bien cherché des méthodes d'approximation, ou bien donné le principe du calcul sur des cas simples (cristaux contenant quelques dizaines d'atomes). Plus récemment, Morozumi et Ritter (33) et d'autres (34 à 36) mettant à profit les possibilités actuellement offertes par le développement des machines à calculer électroniques, ont étendu les possibilités de la méthode La présence, à la Faculté des Sciences de Toulouse, de l'Institut de Calcul Numérique, dirigé par M. le Doyen E. Durand, nous a permis de reconsidérer l'ensemble de ce problème et d'étudier l'influence de la dimension, de la forme et des défauts d'empilement.

3.1. Considérations générales

Le calcul se décompose en deux temps :

Détermination des A_i.

Pour une structure simple et surtout pour un nombre restreint d'atomes (quelques dizaines) on peut opérer par un dénombrement direct en s'appuyant sur un modèle assemblé avec des boules perforées. Ce procédé s'avère malheureusement laborieux et même nettement inadéquat pour des cristaux contenant plus de 50 atomes, à titre d'exemple, signalons simplement que la distance $\frac{\sqrt{26}}{2} \cdot a$

est réalisée 40 896 fois dans un cristal *CFC* cubique d'arête 6 *a*. Il convient alors d'établir des formules que nous donnerons plus loin (*).

Les erreurs commises au cours de la détermination des A_i risqueraient de passer inaperçues jusqu'à la fin du calcul où l'apparition (par exemple) d'ordonnées négatives permettrait de les déceler. Fort heureusement, il est possible de connaître immédiatement la *somme des coefficients* de la série.

On sait, en effet, qu'il existe N^2 façons de relier N points deux à deux, à condition :

a) de considérer r_{uv} comme différent de r_{vu} c'est-à-dire de compter deux fois r_{uv} ;

b) de faire entrer dans le dénombrement les r_{uu} évidemment nuls.

Il résulte alors que l'interprétation physique des A_i que ΣA_i doit être égal au carré du nombre total N d'atomes :

$$\Sigma A_i = N^2$$

On dispose ainsi d'une vérification générale avant de mettre la machine en action. Nous verrons d'ailleurs que nous disposons, à chaque stade de notre calcul, de vérifications partielles.

Calcul de la Somme de la série.

C'est à ce stade qu'est indispensable la mise en œuvre d'un calculateur électronique. Pour ce travail nous avons utilisé un ensemble *IBM*-650.

Il est tentant de confier tout le travail à la machine. Malheureusement, si les 2 000 mémoires qui doivent contenir données, programmes et résultats représentent une capacité suffisante pour un cristal d'une centaine d'atomes, celle-ci apparaît vite trop faible au-delà. En principe donc, l'opérateur prend à sa charge le calcul des a_i que nous avons, à cet effet, systématiquement écrit sous la forme :

(*) Notons que, la fonction *G* se présentant sous forme d'une série *limitée* (par la nature même du problème), il est impossible d'établir l'expression du terme général, ce qui complique notablement le travail de la détermination des A_i.

$\frac{\sqrt{n}}{n'}$ n et n' entiers (*).

Il suffit alors de relever $\sqrt{n}$ dans une table et d'effectuer la division en s'aidant d'une machine de bureau.

Le gros appoint du calculateur électronique est d'effectuer rapidement le calcul du sinus et d'éviter une interpolation à chaque terme. L'ordinateur *IBM*-650 se prête particulièrement bien à cette opération, au moyen de l'introduction préalable d'un *sous-programme* établi une fois pour toutes, dit *FLEX*. Nous avons utilisé toute la précision normalement offerte par la machine, savoir 8 chiffres significatifs. Il est intéressant de noter que la fonction à calculer étant une série, *il suffit de programmer le premier terme* (le terme constant mis à part) ; en effet, si les A_i d'une part et les a_i d'autre part ont été introduits dans des mémoires dont les adresses se succèdent dans l'ordre arithmétique, il suffit d'opérer une simple « progression d'indice » pour parcourir toute la série. Le programme proprement dit ne dépasse guère une quinzaine de « mots », et ceci *quelle que soit la longueur de la série.*

La fonction à calculer présente des pics brusques ; il était donc nécessaire, dès le départ, de ne faire progresser la variable x que par sauts très faibles. Cependant, afin de concilier cet impératif et celui non moins important, de limiter la durée d'occupation de la machine, nous avons adopté un « pas » de 0,2. Toutefois, au voisinage de certains maxima dont l'étude constitue le point délicat de notre travail, nous avons augmenté la précision en procédant par sauts de 0,05 et même de 0,02. Par ailleurs, nous n'avons pas calculé la partie centrale du diagramme qui ne présente pas d'intérêt *pour nous.*

Nous avons donc adopté comme valeur de départ :

$$x = 3$$

tandis que la valeur finale a été fixée à :

$$x = 10$$

Nous balayons ainsi un domaine angulaire intéressant les 21 premiers anneaux du système *CC*, et les 14 premiers du système

(*) Par exemple, la distance a_i entre le centre d'une face du cube élémentaire et un sommet est $\frac{\sqrt{2}}{2}$; celle de composantes 1, $\frac{3}{2}$, $\frac{5}{2}$ est $\frac{\sqrt{38}}{2}$.

CFC. (*). Pour chaque courbe le nombre de points calculés est alors de l'ordre de 200. Pour le calcul de la seule série *HC*-986 (v. par. 3.3) qui contient 456 termes, il n'est sans doute pas exagéré d'estimer à trois années le temps nécessaire à une calculatrice entraînée, munie d'une machine de bureau et travaillant 8 heures par jour, en supposant qu'elle n'ait commis, entre temps, aucune erreur... L'ordinateur *IBM*-650 fait le même calcul de façon absolument sûre en 12 heures (**).

3.2. Cristaux cubiques a faces centrées

3.2.1 *Cristaux CFC de forme cubique*

Nous indiquerons sur cet exemple, les détails de la méthode. Nous passerons ensuite beaucoup plus rapidement sur les autres cas.

A. — *Détermination des A_i.*

On trouve facilement que pour un cube d'arête *na* on a :

$$N = (n + 1)^3 + 3\,n^2\,(n + 1) \qquad (3.1)$$

Le premier terme représente le nombre d'atomes situés aux nœuds du réseau simple, le second est égal au nombre d'atomes situés aux centres des faces (***).

Il est commode de grouper les distances r_i de la manière suivante :

— r_i joignant deux nœuds du réseau simple, c'est-à-dire deux sommets du cube. Nous les désignerons par r_{SS}.

— r_i joignant deux atomes situés au centre d'une face. Nous les désignerons par r_{CC}. Nous envisagerons encore deux cas :

— les faces considérées sont parallèles entre elles ;

— les faces considérées sont perpendiculaires entre elles.

— r_i joignant un sommet du cube simple à 1 atome situé au centre d'une face. Nous les désignerons par r_{SC}.

(*) L'anneau 111 du système *CFC* correspond à $x = 10{,}883$.

(**) La vitesse du dernier modèle *IBM*-709 serait environ 100 fois plus grande pour ce type de calcul.

(***) La formule (3.1) redonne bien les 4 atomes par maille du réseau *CFC* illimité ; en effet : $\dfrac{(n + 1)^3 + 3n^2\,(n + 1)}{n^3} \longrightarrow 4$ pour $n \longrightarrow \infty$.

Nous donnerons aux A_i correspondant à ces divers types les mêmes indices, c'est-à-dire que nous considèrerons les A_{SS}, A_{CC} et A_{SC}.

— *Expression des* A_{SS}.

Soient X, Y, Z les composantes de r_i sur les 3 arêtes du cube prises comme axes de coordonnées. X, Y, Z définissent un parallélépipède rectangle dont les 4 diagonales doivent être, d'après une remarque antérieure, comptées pour 8. La fréquence A_{SS} d'une distance r_{SS} est évidemment égale au produit par 8 du nombre total de positions différentes que peut occuper, dans le cube considéré, le parallélépipède $X\ Y\ Z$. Il est facile de voir que celui-ci peut être placé de $(n + 1 - X)$ façons différentes parallèlement à l'axe X; on trouve deux expressions analogues pour les autres axes de coordonnées. D'où :

$$Ass = 8\ k\ k'\ (n + 1 - X)\ (n + 1 - Y)\ (n + 1 - Z) \qquad (3.2)$$

Les coefficients k et k' ont la signification et les valeurs suivantes :

Chaque fois qu'une composante devient nulle, notre parallélépipède perd « deux » diagonales, par suite :

$$k = \begin{cases} 1 \\ 1/2 \\ 1/4 \\ 1/8 \end{cases} \quad \text{si} \quad \begin{cases} X, Y, Z \neq 0 \\ X \text{ ou } Y \text{ ou } Z = 0 \\ X \text{ et } Y, \text{ ou } Y \text{ et } Z, \text{ ou } Z \text{ et } X = 0 \\ X = Y = Z \end{cases}$$

Par ailleurs, les composantes X, Y et Z supposées d'abord différentes, jouent un rôle absolument symétrique. Supposons initialement l'arête X du parallélépipède parallèle à l'axe X du cristal lors du premier dénombrement ; il y a une autre possibilité en intervertissant les arêtes Y et Z. Comme l'on peut encore recommencer en plaçant l'arête Y puis l'arête Z, parallèlement à l'axe X du cristal, on voit que le résultat du premier dénombrement fourni par le premier système de translations envisagé doit être multiplié par le nombre de permutations des 3 lettres X, Y et Z. Donc :

$$k' = \begin{cases} 6 \\ 3 \\ 1 \end{cases} \quad \text{si} \quad \begin{cases} X \neq Y \neq Z \\ X = Y \text{ ou } X = Z \text{ ou } Y = Z \\ X = Y = Z \end{cases}$$

La recherche des A_{SS} se fait en donnant à X, Y, Z des valeurs entières croissantes ; elle s'arrête d'elle-même dès que l'une des parenthèses de la formule (3.2) devient nulle.

A la fin de ce premier calcul, on dispose d'une vérification :

$$\Sigma A_{SS} = (n + 1)^6$$

— *Expression des* A_{CC}.

Les deux subdivisions annoncées dans ce groupe s'imposent, car, dans un cas, les composantes du segment r_{CC} sont entières, dans l'autre, demi-entières.

Les faces considérées sont parallèles entre elles :

Le problème est très voisin du précédent, à cela près que notre parallélépipède, au lieu d'évoluer dans un cube, évolue maintenant dans un autre parallélépipède, d'arêtes $(n - 1)\ a$, $(n - 1)\ a$ et $n\ a$ (fig. 3.1).

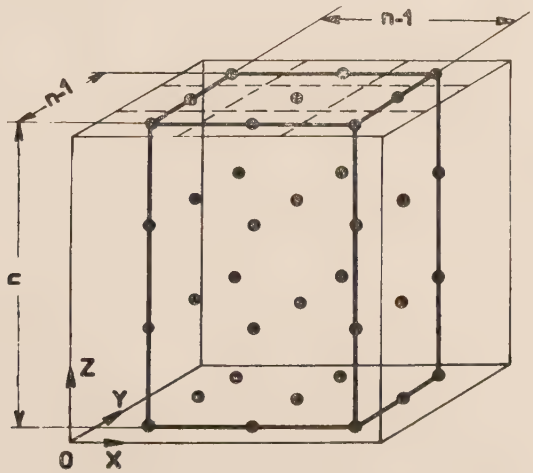

FIG. 3.1. — Calcul des $(A_{CC})_{//}$

Comme il y a trois familles de faces parallèles, la formule contiendra trois termes relatifs chacun à une famille. D'où :

$$(A_{CC})_{//} = 8\ k\ k' \left[(n+1-X)\ (n-Y)\ (n-Z) + (n-X)\ (n+1-Y)\ (n-Z) + (n-X)\ (n-Y)\ (n+1-Z)\right]$$

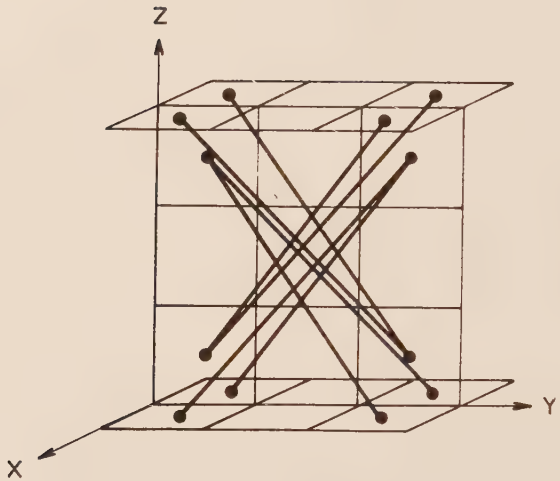

FIG. 3.2. — Calcul des $(A_{cc})_{\perp}$.

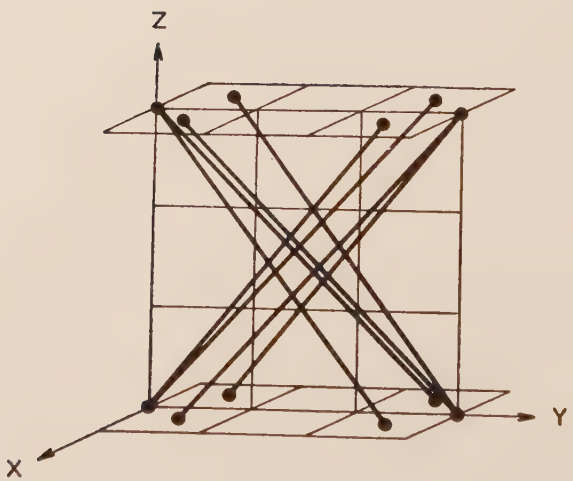

FIG. 3.3. — Calcul des A_{sc}.

Les faces considérées sont perpendiculaires entre elles :

Pour un groupe de composantes X, Y, Z donné, on a 8 distances r_{CC} possibles (fig. 3.2) à doubler, toujours pour la même raison.

D'où :

$$(A_{CC})_{\perp} = 16\, k\, k'\, (n - X)\, (n + \frac{1}{2} - Y)\, (n + \frac{1}{2} - Z)$$

A la fin du calcul de *tous* les A_{CC} on peut procéder à une vérification partielle

$$\Sigma\, (A_{CC})_{//} + \Sigma\, (A_{CC})_{\perp} = 9\, (n + 1)^2\, n^4$$

— *Expression des* A_{SC}.

La figure 3.3 justifie ici encore le coefficient 16. D'où :

$$A_{SC} = 16\, k\, k'\, (n + 1 - X)\, (n + \frac{1}{2} - Y)\, (n + \frac{1}{2} - Z)$$

avec la vérification : $\Sigma A_{SC} = 6\, n^2\, (n + 1)^4$

B. — *Disposition des calculs* :

Pour donner une idée de la disposition des calculs, nous présenterons la détermination des A_i pour un *cube à faces centrées d'arête* 2 *a*, contenant un nombre d'atomes égal à :

$$(2 + 1)^3 + 3\, (2 + 1)^2 = 27 + 36 = 63$$

Les vérifications partielles précédemment indiquées s'écrivent ici :

$$\Sigma A_i = 63^2 = 3.969 \text{ dont } \begin{cases} \Sigma A_{SS} = 27^2 = 729 \\ \Sigma A_{CC} = 36^2 = 1296 \\ \Sigma A_{SC} = 2.27.36 = 1944 \end{cases}$$

TABLEAU 3.1

DÉTERMINATION DES A_i POUR UN CUBE A FACES CENTRÉES D'ARÊTE $2a$

X	Y	Z		k	k'	$(n+1-X)(n+1-Y)(n+1-Z)$	A_{ss}	a_{ss}
0	0	0	8	1/8	1	3.3.3 = 27	27	0
1	0	0	8	1/4	3	2.3.3 = 18	108	1
1	1	0	8	1/2	3	2.2.3 = 12	144	$\sqrt{2}$
1	1	1	8	1	1	2.2.2 = 8	64	$\sqrt{3}$
2	0	0	8	1/4	3	1.3.3 = 9	54	$\sqrt{4}=2$
2	1	0	8	1/2	6	1.2.3 = 6	144	$\sqrt{5}$
2	1	1	8	1	3	1.2.2 = 4	96	$\sqrt{6}$
2	2	0	8	1/2	3	1.1.3 = 3	36	$\sqrt{8}$
2	2	1	8	1	3	1.1.2 = 2	48	$\sqrt{9}=3$
2	2	2	8	1	1	1.1.1 = 1	8	$\sqrt{12}$
						TOTAL	729	

						$(n+1-X)(n-Y)(n-Z)$ $+(n-X)(n+1-Y)(n-Z)$ $+(n-X)(n-Y)(n+1-Z)$	$(A_{cc})_{//}$	$(a_{cc})_{//}$
0	0	0	8	1/8	1	(3.2.2)3 = 36	36	0
1	0	0	8	1/4	3	2.2.2 + (3.1.2)2 = 20	120	1
1	1	0	8	1/2	3	(2.1.2)+(2.2.1)+(3.1.1) = 11	132	$\sqrt{2}$
1	1	1	8	1	1	(2.1.1)3 = 6	48	$\sqrt{3}$
2	0	0	8	1/4	3	1.2.2 = 4	24	$\sqrt{4}=2$
2	1	0	8	1/2	6	1.1.2 = 2	48	$\sqrt{5}$
2	1	1	8	1	3	1.1.1 = 1	24	$\sqrt{6}$

					$(n-X)(n+\frac{1}{2}-Y)(n+\frac{1}{2}-Z)$	$(A_{cc})_{\perp}$	$(a_{cc})_{\perp}$
0 1/2 1/2	16	1/2	3	2.2.2 = 8	192	$\sqrt{2}/2$
0 1/2 3/2	16	1/2	6	2.2.1 = 4	192	$\sqrt{10}/2$
0 3/2 3/2	16	1/2	3	2.1.1 = 2	48	$\sqrt{18}/2$
1 1/2 1/2	16	1	3	1.2.2 = 4	192	$\sqrt{6}/2$
1 1/2 3/2	16	1	6	1.2.1 = 2	192	$\sqrt{14}/2$
1 3/2 3/2	16	1	3	1.1.1 = 1	48	$\sqrt{22}/2$
				TOTAL	1296	

					$(n+1-X)(n+\frac{1}{2}-Y)(n+\frac{1}{2}-Z)$	A_{sc}	a_{sc}
0 1/2 1/2	16	1/2	3	3.2.2 = 12	288	$\sqrt{2}/2$
0 1/2 3/2	16	1/2	6	3.2.1 = 6	288	$\sqrt{10}/2$
0 3/2 3/2	16	1/2	3	3.1.1 = 3	72	$\sqrt{18}/2$
1 1/2 1/2	16	1	3	2.2.2 = 8	384	$\sqrt{6}/1$
1 1/2 3/2	16	1	6	2.2.1 = 4	384	$\sqrt{14}/2$
1 3/2 3/2	16	1	3	2.1.1 = 2	96	$\sqrt{22}/2$
2 1/2 1/2	16	1	3	1.2.2 = 4	192	$\sqrt{18}/2$
2 1/2 3/2	16	1	6	1.2.1 = 2	192	$\sqrt{26}/2$
2 3/2 3/2	16	1	3	1.1.1 = 1	48	$\sqrt{34}/2$
				TOTAL	1944	

Le tableau 3.1 montre le détail du dénombrement. Pour écrire la série, il convient ensuite de grouper les a_i de même valeur. On trouve finalement :

$$G = 63 + 480\,\frac{\sin\frac{\sqrt{2}}{2}x}{\frac{\sqrt{2}}{2}x} + 228\,\frac{\sin x}{x} + 576\,\frac{\sin\frac{\sqrt{6}}{2}x}{\frac{\sqrt{6}}{2}x}$$

$$+ 276\,\frac{\sin\sqrt{2}x}{\sqrt{2}x} + 480\,\frac{\sin\frac{\sqrt{10}}{2}x}{\frac{\sqrt{10}}{2}x} + 112\,\frac{\sin\sqrt{3}x}{\sqrt{3}x} + 576\,\frac{\sin\frac{\sqrt{14}}{2}x}{\frac{\sqrt{14}}{2}x}$$

$$+ 78\,\frac{\sin 2x}{2x} + 312\,\frac{\sin\frac{\sqrt{18}}{2}x}{\frac{\sqrt{18}}{2}x} + 192\,\frac{\sin\sqrt{5}x}{\sqrt{5}x} + 144\,\frac{\sin\frac{\sqrt{22}}{2}x}{\frac{\sqrt{22}}{2}x}$$

$$+ 120\,\frac{\sin\sqrt{6}x}{\sqrt{6}x} + 192\,\frac{\sin\frac{\sqrt{26}}{2}x}{\frac{\sqrt{26}}{2}x} + 36\,\frac{\sin\sqrt{8}x}{\sqrt{8}x} + 48\,\frac{\sin\frac{\sqrt{34}}{2}x}{\frac{\sqrt{34}}{2}x}$$

$$+ 48\,\frac{\sin 3x}{3x} + 8\,\frac{\sin\sqrt{12}x}{\sqrt{12}x}$$

La figure 3.4 montre les résultats obtenus pour des cubes d'arête a, $2\,a$, $3\,a$, $4\,a$, $5\,a$, $6\,a$ contenant respectivement 14, 63, 172, 365, 666 et 1099 atomes.

C. — *Remarques.*

a) A certains détails près, sur lesquels nous reviendrons, les anneaux « naissent » bien à l'endroit prévu par la relation de Bragg. On peut écrire en effet :

$$x = \frac{4\pi a \sin\theta}{\lambda} = 4\pi a \cdot \frac{1}{2d} = 2\pi \cdot \frac{a}{d} \qquad (3.3)$$

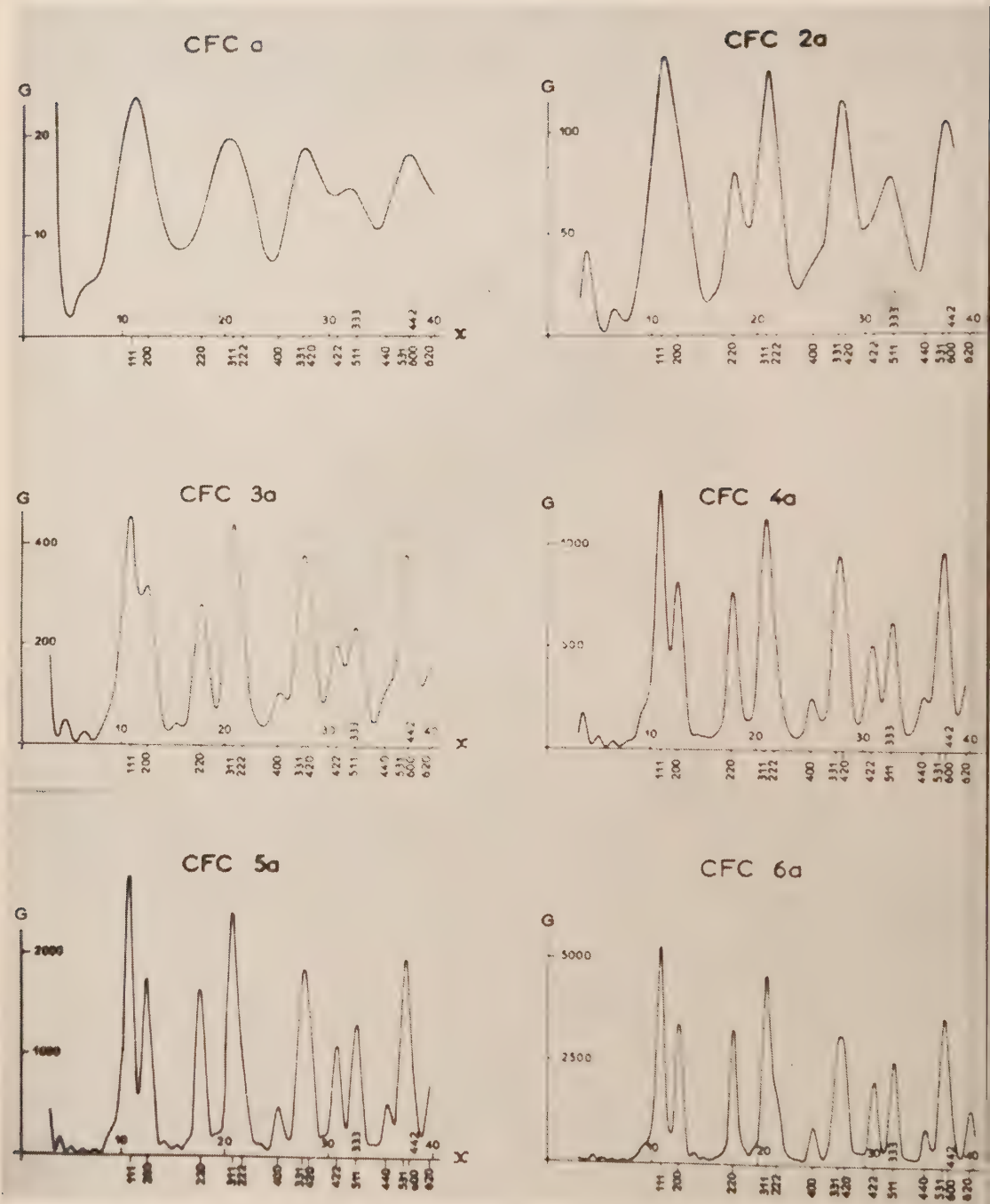

FIG. 3.1. Fonction d'interférence calculée pour des cubes à faces centrées d'arêtes a, ..., $6a$ contenant respectivement 14, 63, 172, 365, 666 et 1099 atomes.

et, en tenant compte de la relation donnant la distance interréticulaire

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

de la famille de plans $(h\ k\ l)$:

$$x = 2\pi\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

Le tableau 3.2 donne les valeurs de x pour les premiers anneaux du système *CFC*, ainsi que les valeurs correspondantes du *facteur de multiplicité p*.

TABLEAU 3.2.

POSITION DES MAXIMA DE LA FONCTION D'INTERFÉRENCE POUR LES ANNEAUX DU SYSTÈME *C. F. C.*

anneau	$x = 2\pi\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$			p
1 1 1	$2\pi\sqrt{3}$	=	10,882 796	8
2 0 0	$2\pi\ 2$	=	12,566 371	6
2 2 0	$2\pi\sqrt{8}$	=	17,771 532	12
3 1 1	$2\pi\sqrt{11}$	=	20,838 968	24
2 2 2	$2\pi\sqrt{12}$	=	21,765 592	8
4 0 0	$2\pi\ 4$	=	25,132 741	6
3 3 1	$2\pi\sqrt{19}$	=	27,387 770	24
4 2 0	$2\pi\sqrt{20}$	=	28,099 259	24
4 2 2	$2\pi\sqrt{24}$	=	30,781 196	24
5 1 1	$2\pi\sqrt{27}$	=	32,648 388	24
3 3 3	$2\pi\sqrt{27}$	=	32,648 388	8
4 4 0	$2\pi\sqrt{32}$	=	35,543 063	12
5 3 1	$2\pi\sqrt{35}$	=	37,171 825	48
6 0 0	$2\pi\ .\ 6$	=	37,699 112	6
4 4 2	$2\pi\ .\ 6$	=	37,699 112	24
6 2 0	$2\pi\sqrt{40}$	=	39,738 353	24

b) Certains maxima, confondus pour des cubes a et $2\,a$, amorcent un dédoublement à partir de $3\,a$, qui apparaît ainsi comme le « cristal minimum ».

c) Il est naturel de faire la comparaison entre l'intensité calculée, pour le cristal *limité*, par l'expression

$$f^2 G \tag{3.4}$$

et celle calculée, pour le cristal *indéfini*, sous la forme

$$\frac{S^2 p}{x^2}$$

S est ici le module du facteur de structure et s'écrit, pour un édifice *homoatomique* :

$$S = f\Sigma$$

le facteur Σ ne dépendant que de la *disposition* des atomes dans la maille élémentaire.

D'où l'expression complète de l'intensité diffractée par un cristal illimité :

$$\frac{f^2\,\Sigma^2\,p}{x^2} \tag{3,5}$$

La comparaison de 3.4 et de 3.5 fait apparaître

$$\frac{\Sigma^2\,p}{x^2} \tag{3.6}$$

comme la *fonction d'interférence du cristal illimité* dans les diagrammes de poudre.

Dans le cas des cristaux du *système cubique*, Σ est le même pour *tous* les anneaux, et l'expression 3.6 varie comme

$$\frac{p}{x^2}$$

La comparaison annoncée revient donc, ici, à celle de G et p/x^2 ; elle est faite au tableau 3.3, dans le cas du cube d'arête $6\,a$.

TABLEAU 3.3

COMPARAISON DE G_{6a} ET $\frac{p}{x^2}$

$h\,k\,l$	111	200	220	311	400	422	440
G_{6a}	5350	3400	3200	4600	930	2050	950
$\frac{p}{x^2}$	$\frac{8}{3}$	$\frac{6}{4}$	$\frac{12}{8}$	$\frac{24}{11}$	$\frac{6}{16}$	$\frac{24}{24}$	$\frac{12}{32}$
$\frac{G_{6a}}{\frac{p}{x^2}}$	2000	2270	2130	2110	2500	2050	2540

Il y a manifestement accord entre les deux modes de calcul. Les faibles fluctuations du rapport

$$\frac{G}{\frac{p}{x^2}}$$

ne sont sans doute, que le reflet de l'écart, encore notable, qui sépare un cristal d'arête 6 a (contenant pourtant 1099 atomes) d'un cristal illimité.

Puisque f^2 varie très sensiblement comme $\frac{1}{x^2}$ (cf. chap. II) et que nous venons de mettre en évidence une variation de $\frac{G}{p}$ selon une loi identique, il en résulte que l'expression $\frac{f^2 G}{p}$ doit varier comme $\frac{1}{x^4}$, et donc aussi le rapport $\frac{I}{p}$. C'est ce que nous avons vérifié (tableau 3.4) sur les résultats *expérimentaux* de Lennander (37) concernant l'or.

TABLEAU 3.4

Anneau	111	200	220	311	222	400	331	420	422
x^4	9	16	64	121	144	256	361	400	576
I	104	32	29	29	6	1,5	9	6,5	5
p	8	6	12	24	8	6	24	24	24
$\frac{I}{p}$	13	5,4	2,4	1,2	0,75	0,25	0,37	0,27	0,21
$\frac{I}{p} \cdot x^4$	117	87	150	145	108	64	137	108	120

Si l'on excepte les anneaux 200 et 430 qui présentent vraisemblablement des anomalies d'intensité, la vérification est très satisfaisante.

d) La largeur des anneaux, au demi-maximum, est bien constante. Cette constatation concorde avec les observations expérimentales antérieures (38).

De plus, cette « demi-largeur » Δx varie bien comme $1/N^{1/3}$ ainsi que l'on peut le vérifier grossièrement (tableau 3.5), par exemple sur l'anneau 220.

TABLEAU 3.5

Comparaison de Δx et $N^{1/3}$

Δx	Arête du cube	N	$N^{1/3}$	$N^{1/3}\,\Delta x$
1,7	$3\,a$	172	5,5	9,4
1,2	$4\,a$	365	7,1	8,5
1	$5\,a$	666	8,8	8,7
0,82	$6\,a$	1099	10,3	8,5

e) Pour un *anneau* donné, le contraste est de plus en plus net à mesure que l'édifice grossit, et ceci en conformité avec l'expérience.

f) Pour un *diagramme* expérimental, le contraste décroît du centre au bord de la plaque, résultat qui ne paraît guère à l'examen de nos courbes. Cependant il ne faut pas oublier que la fonction représentée n'est qu'un *facteur* de l'intensité et qu'elle doit, pour être valable comparée aux enregistrements microdensitométriques, être multipliée par f^2.

g) *Anneaux supplémentaires.* — On constate, sur les courbes, l'existence vers le centre du diagramme de maxima étrangers visiblement liés à la grosseur du cristal, puisqu'ils sont d'intensité décroissante, lorsque n croît. Nous pensons avec James (31), qu'il s'agit d'un phénomène comparable à celui du renforcement de l'intensité relative des *maxima secondaires* dans les phénomènes d'interférence lumineuse, lors de la diminution du nombre d'éléments diffractants.

h) Nous avons fait allusion, au paragraphe *a*) de cette discussion, à certains écarts de la position des maxima par rapport à celle

de Bragg. Pour éclaircir cette question, la précision a été accrue au voisinage des maxima (fig. 3.5).

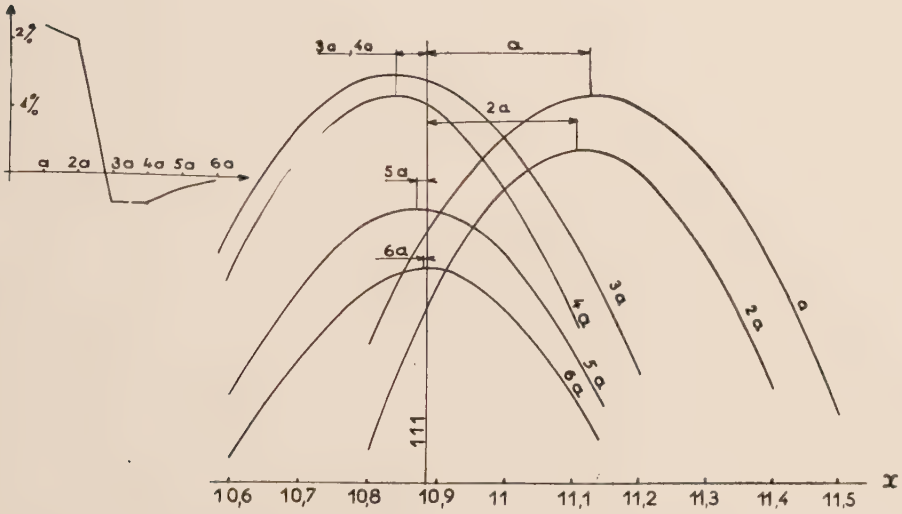

Fig. 3.5. — Etude locale de la position du premier maximum de la fonction d'interférence de cristaux cubiques du système *C.F.C.* (Aucune attention ne doit être prêtée à la position des courbes *en ordonnées*). En haut, à gauche, les écarts relatifs ont été représentés en fonction de la dimension des cristaux.

On trouve un décalage de *signe variable* (*), mais décroissant constamment en valeur absolue, quand le cristal grossit. Nous ne voyons pas d'explication à donner à ce changement de signe. De toutes façons, les décalages vers les grands diamètres ne sont observés que pour les cubes a et $2\,a$ (4 Å et 8 Å pour l'or) qui peuvent tout juste être considérés comme des « cristaux ».

3.2.2. *Cristaux CFC de forme parallélépipédique*

Les formules donnant les A_i sont un peu plus compliquées que dans le cas précédent du fait de l'inégalité des 3 arêtes. Elles s'écrivent pour un parallélépipède d'arêtes n_1a, n_2a, n_3a :

(*) Nous conviendrons de compter *positivement* une *augmentation* de diamètre, et négativement une diminition.

$$A_{SS} = 8\,k\,k' \,.\, \delta^{ijk}\,(n_i + 1 - X)\,(n_j + 1 - Y)\,(n_k + 1 - Z)$$
$$(A_{CC})_{//} = 4\,k\,k' \,.\, \delta^{ijk}\,\delta^{lmn}\,(n_i + 1 - X_l)\,(n_j - X_m)\,(n_k - X_n)$$
$$(A_{CC})_{\perp} = 16\,k\,k' \,.\, \delta^{ijk}\,(n_i - X)\,(n_j + 1/2 - Y)\,(n_k + 1/2 - Z)$$
$$A_{SC} = 16\,k\,k' \,.\, \delta^{ijk}\,(n_i + 1 - X)\,(n_j + 1/2 - Y)\,(n_k + 1/2 - Z) \quad (*)$$

avec les vérifications partielles respectives :

$$\Sigma A_{SS} = (n_1 + 1)^2\,(n_2 + 1)^2\,(n_3 + 1)^2$$
$$\Sigma A_{CC} = n_1 n_2\,(n_3 + 1) + n_2 n_3\,(n_1 + 1) + n_3 n_1\,(n_2 + 1)$$
$$\Sigma A_{SC} = 2\,(n_1 + 1)\,(n_2 + 1)\,(n_3 + 1)$$
$$[n_1 n_2\,(n_3 + 1)\,n_2 n_3\,(n_1 + 1) + n_3 n_1\,(n_2 + 1)]$$

Ce sont là de simples généralisations du cas cubique.

La figure 3.6 montre les courbes obtenues pour les deux modèles suivants :

$n_1 = 3$ $n_2 = 3$ $n_3 = 1$ désigné par *CFC* 331 (74 atomes)
$n_1 = 6$ $n_2 = 5$ $n_3 = 2$ désigné par *CFC* 652 (358 atomes)

Le cristal *CFC* 331 donne une fonction *G* intermédiaire entre celles de *CFC* 2*a* et *CFC* 3*a*, tandis que *CFC* 652 est à placer entre *CFC* 3*a* et *CFC* 4*a*. On peut observer que le même classement s'obtiendrait d'après le *nombre d'atomes* contenu dans chaque édifice. Pour une *structure* donnée, ce dernier paramètre paraît donc être l'élément déterminant du diagramme.

Ce résultat n'a rien de surprenant ; il constitue une manifestation de la difficulté (bien connue des radiocristallographes) qu'il y a à déduire la *forme* des cristallites, d'un diagramme de poudres. Cette quasi-impossibilité, inhérente à la méthode Debye-Scherrer, s'explique bien dans le langage du réseau réciproque ; en effet « les diagrammes de poudre donnent uniquement la longueur des vecteurs du réseau réciproque..., ils ne donnent aucun renseignement direct sur l'orientation mutuelle de ces vecteurs » (39).

(*) $\delta^{ijk} = \begin{cases} 1 & \text{si } i \neq j \neq k \\ 0 & \text{si } i = j \text{ ou } j = k \text{ ou } i = k \text{ ou } i = j = k \end{cases}$
il y a lieu également de faire une sommation sur les trois indices.

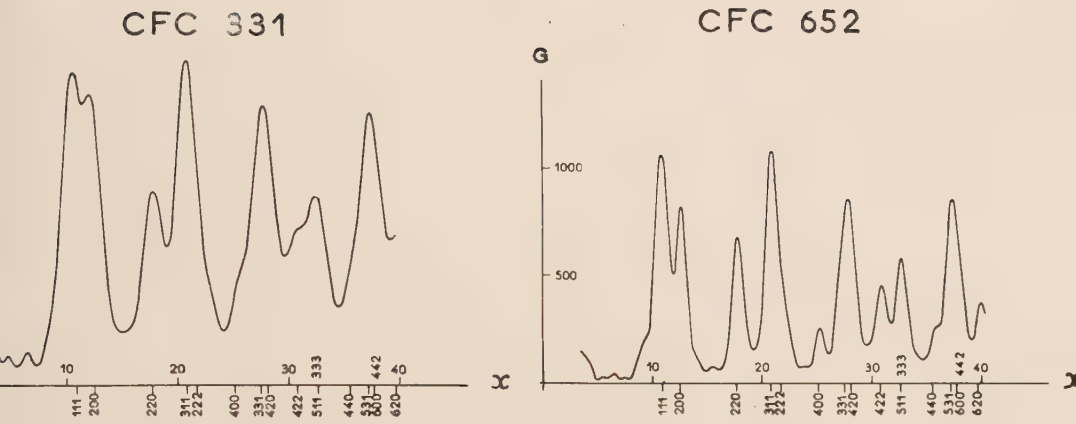

Fig. 3.6. — Fonction d'interférence calculée pour deux cristaux *C.F.C.* de forme parallélépipédique, d'arêtes $3a$, $3a$, a et $6a$, $5a$, $2a$ et contenant respectivement 74 et 358 atomes.

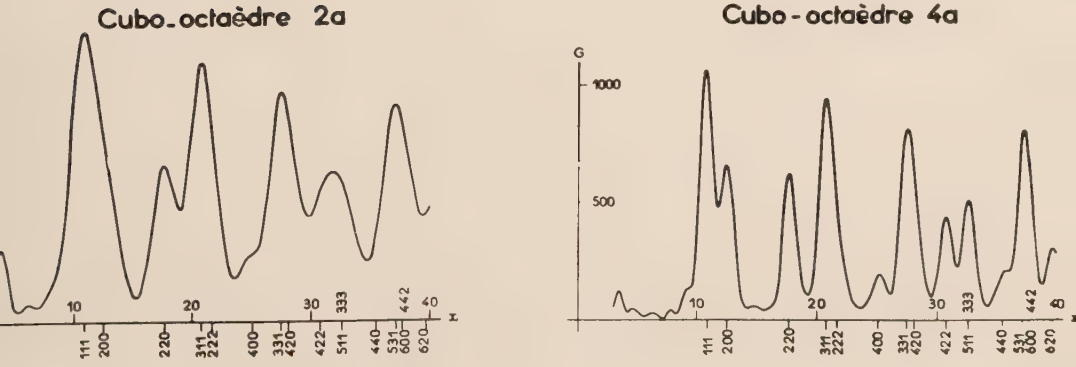

Fig. 3.7. — Fonction d'interférence calculée pour deux cristaux *C.F.C.* de forme cubo-octaédrique (55 et 309 atomes).

3.2.3. *Cristaux CFC en forme de cubo-octaèdre* (*)

Cette forme « approximativement sphérique » concorde bien avec la parfaite symétrie circulaire de nos diagrammes ; elle est peu compatible avec une « orientation » quelconque du dépôt.

Les calculs relatifs à un cubo-octaèdre 2 a, c'est-à-dire déduits d'un cube 2 a par suppression des 8 sommets, ont été amorcés par Germer et White (32). Nous nous sommes bornés à les reprendre en les complétant. La figure 3.7 présente les courbes obtenues pour deux cristaux de 55 et 309 atomes (**). On ne constate pratiquement aucune différence entre ces dernières et celles fournies par les cubes CFC 2 a et CFC 4 a ayant respectivement 63 et 365 atomes.

3.2.4. *Cristaux CFC en forme de rhomboèdre allongé*

Il est logique (40) de supposer que, à leur arrivée sur le support, les premiers atomes déposés s'assemblent de façon à réaliser la plus forte compacité planaire, c'est-à-dire forment un plan (111). De là à adopter un modèle où le cristal serait limité par ces faces, il n'y a qu'un pas. D'où notre essai du rhomboèdre allongé (fig. 3.8).

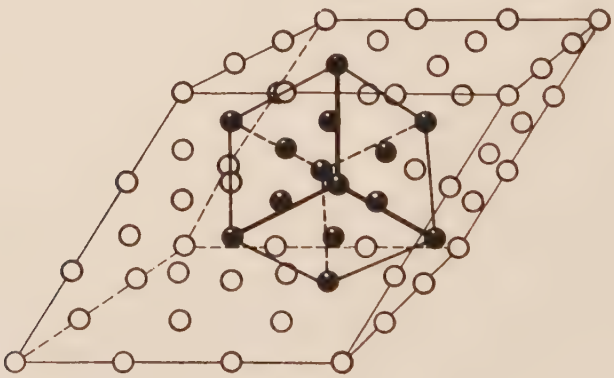

Fig. 3.8. — Cristal *C.F.C.* ayant la forme d'un rhomboèdre allongé. La maille cubique est mise en évidence par les cercles noirs.

(*) On sait que le cubo octaèdre est le solide obtenu en tronquant un cube selon 8 plans (111) analogues.

(**) Le deuxième cristal s'obtient en enlevant 7 atomes à chaque « sommet » d'un cube d'arête 4 a.

Malgré une remarque antérieure sur la forme du cristal, il est permis de penser qu'une forme aussi marquée (une pointe) aura quelque répercussion sur le diagramme.

Le problème de la détermination des A_i se ramène ici à celui du calcul des diagonales d'un parallélépipède *oblique* défini par les 3 translations élémentaires du rhomboèdre allongé. Nous prendrons naturellement des axes obliques faisant entre eux des angles de 60°.

$\vec{X}, \vec{Y}, \vec{Z}$ étant trois vecteurs définissant les arêtes de notre parallélépipède, les vecteurs diagonales sont donnés par :

$$\vec{X}+\vec{Y}+\vec{Z} \qquad -\vec{X}+\vec{Y}+\vec{Z} \qquad \vec{X}-\vec{Y}+\vec{Z} \qquad \vec{X}+\vec{Y}-\vec{Z}$$

et la longueur d'une diagonale par :

$$X^2+ Y^2 + Z^2 + 2\,XY \cos(\vec{X},\vec{Y}) + 2\ YZ \cos(\vec{Y},\vec{Z}) + 2\ ZX \cos(\vec{Z},\vec{X})$$

d'où la grande diagonale :

$$X^2 + Y^2 + Z^2 + XY + YZ + ZX$$

et les trois autres :

$$X^2 + Y^2 + Z^2 - XY + YZ + ZX$$
$$X^2 + Y^2 + Z^2 + XY - YZ + ZX$$
$$X^2 + Y^2 + Z^2 + XY + YZ - ZX$$

les termes rectangles que l'on voit apparaître compliquent légèrement le calcul des A_i ; il y a simplement pour un parallélépipède d'arêtes X, Y, Z données 4 diagonales diférentes à calculer au lieu d'une.

Pour un rhomboèdre d'arête nb ($b = \frac{a}{\sqrt{2}}$: distance de 2 atomes voisins), on aura, le réseau étant simple :

$$\Sigma A_i = (n+1)^6$$

L'unité choisie n'étant pas l'arête a du cube élémentaire, il faut prendre quelques précautions si l'on veut pouvoir comparer

les résultats présents à ceux établis antérieurement. L'argument de chaque terme, qui était pour le cube :

$$x \cdot \frac{r_i}{a}$$

devient ici :

$$x \cdot \frac{r_i}{b} \frac{\sqrt{2}}{2}$$

On mènera donc tout le calcul en prenant b pour unité, et, dans la série, on multipliera le coefficient de x par $\sqrt{2}/2$.

La figure 3.9 présente les résultats obtenus pour deux modèles d'arêtes 3 *b* et 6 *b*. La comparaison de *CFC* 3 *b* (64 atomes) et de *CFC* 2 *a* (63 atomes) ne fait apparaître aucune différence nette. Celle de *CFC* 6 *b* (343 atomes) et de *CFC* 4 *a* (365 atomes) fait ressortir une anomalie de l'anneau 200, moins intense dans le rhomboèdre que dans le cube.

3.2.5. *Cristaux CFC dérivés du rhomboèdre allongé par développement de deux faces opposées (parallélépipède oblique)*

Le rhomboèdre allongé, cas extrême, destiné simplement à étudier l'effet d'une forme très accusée, est peu probable dans nos films. Nous avons donc cherché un modèle correspondant lui aussi à un empilement de plans (111) mais donnant une forme extérieure plus compatible avec une absence d'orientation. Le modèle proposé est un parallélépipède oblique légèrement aplati, dérivé du rhomboèdre allongé par développement de deux faces opposées. Les A_i se calculent comme dans le cas précédent.

Pour un cristal d'arêtes $n_1 b$, $n_2 b$, $n_3 b$ on a :

$$\Sigma A_i = (n_1 + 1)^2 \, (n_2 + 1)^2 \, (n_3 + 1)^2$$

La figure 3,10 présente le résultat obtenu pour les deux cas :

$n_1 = 4 \quad n_2 = 3 \quad n_3 = 2 \quad (\ 60$ atomes)
$n_1 = 8 \quad n_2 = 7 \quad n_3 = 4 \quad (360$ atomes)

on reconnaît une certaine parenté avec les courbes du rhomboèdre.

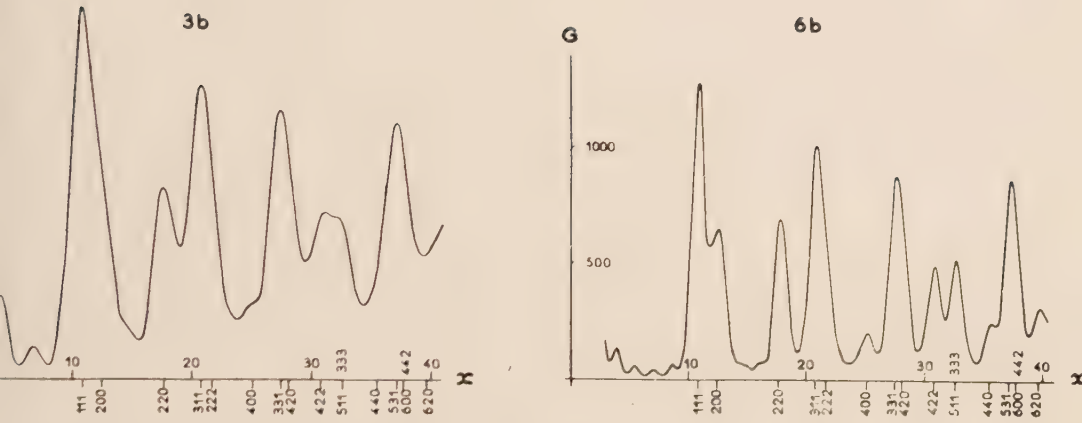

FIG. 3.9. — Fonction d'interférence calculée pour deux cristaux *C.F.C.* ayant la forme de rhomboèdres allongés, d'arêtes $3b$ et $6b$ ($b = \frac{a\sqrt{2}}{2}$), et contenant 64 et 343 atomes.

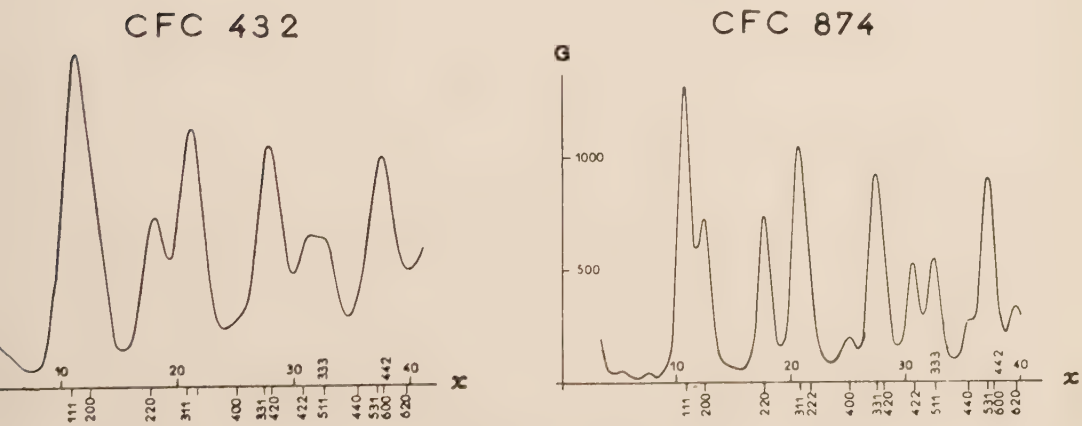

FIG. 3.10. — Fonction d'interférence calculée pour des cristaux *C.F.C.* dérivés du rhomboèdre allongé par développement de deux faces opposées et contenant 60 et 360 atomes.

Arêtes : $4b$, $3b$, $2b$, et $8b$, $7b$, $4b$ ($b = \frac{a\sqrt{2}}{2}$).

3.3. Cristaux HC en forme de prisme droit (*)

La base du prisme est un plan (0001) et a la forme d'un parallélogramme. Nous avons écarté la forme hexagonale pour simplifier la recherches des A_i ; celle-ci, en effet, est grandement facilitée si les plans limitant le cristal sont parallèles, deux à deux, aux plans de coordonnées. Nous pensons que cela n'enlève rien à la généralité des résultats obtenus, puisque, disons-le à nouveau, la *forme* du cristal a finalement bien peu d'effet sur le diagramme.

Pour le calcul des A_i, on est amené à déplacer dans le modèle un prisme droit à base parallélogramme formé à partir de la maille simple représentée par la figure 3.11. Les diagonales (égales deux à deux) d'un tel solide d'arêtes X, Y, Z valent :

$$X^2 + Y^2 + Z^2 + XY \quad \text{et} \quad X^2 + Y^2 + Z^2 - XY$$

La présence de l'atome C (fig. 3.11) entraîne, ici encore, la considération de trois catégories de A_i.

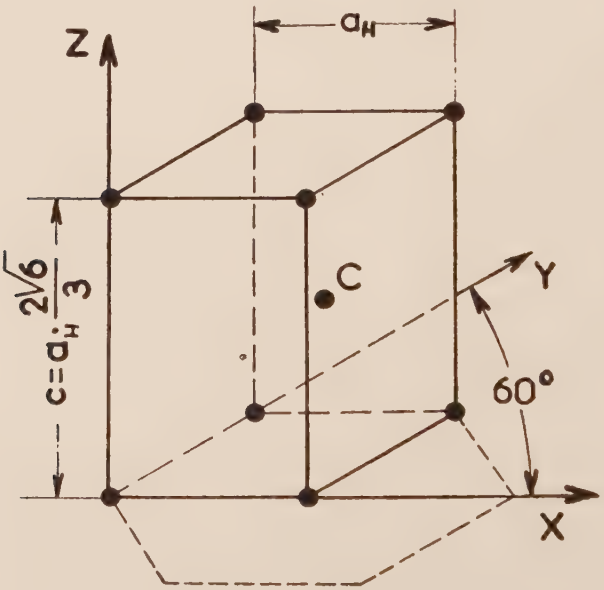

Fig. 3.11. — Maille du système hexagonal compact.

(*) Nous supposons le cristal formé d'un empilement de *sphères* rigides.

Les 3 arêtes du cristal ayant pour longueur $n_1 a_H$, $n_2 a_H$, $n_3 a_H$ (*) on a :

$$\Sigma A_{SS} = (n_1 + 1)^2 \ (n_2 + 1)^2 \ (n_3 + 1)^2$$
$$\Sigma A_{CC} = n_1^2 \ n_2^2 \ n_3^2$$
$$\Sigma A_{SC} = 2 n_1 n_2 n_3 (n_1 + 1) (n_2 + 1) (n_3 + 1)$$

On doit également, en fin de calcul, rétablir l'unité de longueur :

$$a_H = a_C \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} \qquad 3.7$$

en multipliant, dans la série, le coefficient de x par $\frac{\sqrt{2}}{2}$.

Nous avons fait les calculs pour les six cas suivants (fig. 3.12) :

$n_1 = 4$	$n_2 = 3$	$n_3 = 1$	désigné par	HC — 431 (52	atomes)
$n_1 = 5$	$n_2 = 4$	$n_3 = 2$	—	HC — 542 (130	—)
$n_1 = 6$	$n_2 = 5$	$n_3 = 3$	—	HC — 653 (258	—)
$n_1 = 7$	$n_2 = 6$	$n_3 = 4$	—	HC — 764 (448	—)
$n_1 = 8$	$n_2 = 7$	$n_3 = 5$	—	HC — 875 (712	—)
$n_1 = 9$	$n_2 = 8$	$n_3 = 6$	—	HC — 986 (1062	—)

Aucune raison importante ne doit être cherchée au fait qu'en passant d'un cristal à l'autre, n_1 n_2 et n_3 augmentent chaque fois d'une unité, si ce n'est qu'en opérant de la sorte, on utilise, pour un calcul donné, une partie du travail fait pour le précédent. Cette précaution n'est pas à négliger ici, car pour la structure *HC* les types de distances sont beaucoup plus nombreux que pour la structure *CFC* ; cette complication se traduit d'ailleurs par l'allongement des séries (456 termes, soit 11 pages pour *HC*-986) et du temps consacré à les établir (un mois pour *HC*-986).

La figure 3.12 exige quelques commentaires.

(*) Il n'y a aucune différence entre la longueur précédemment notée b et celle notée ici a_H. Pour se conformer à l'usage il eut fallu adopter la notation a ; cette lettre ayant déjà été utilisée pour la structure cubique, nous adoptons, pour la structure *HC*, la notation qui nous paraît la plus imagée : a_H. Pour éviter toute confusion, dans toute la fin de ce chapitre, la signification de a est bien précisée sous la forme a_C.

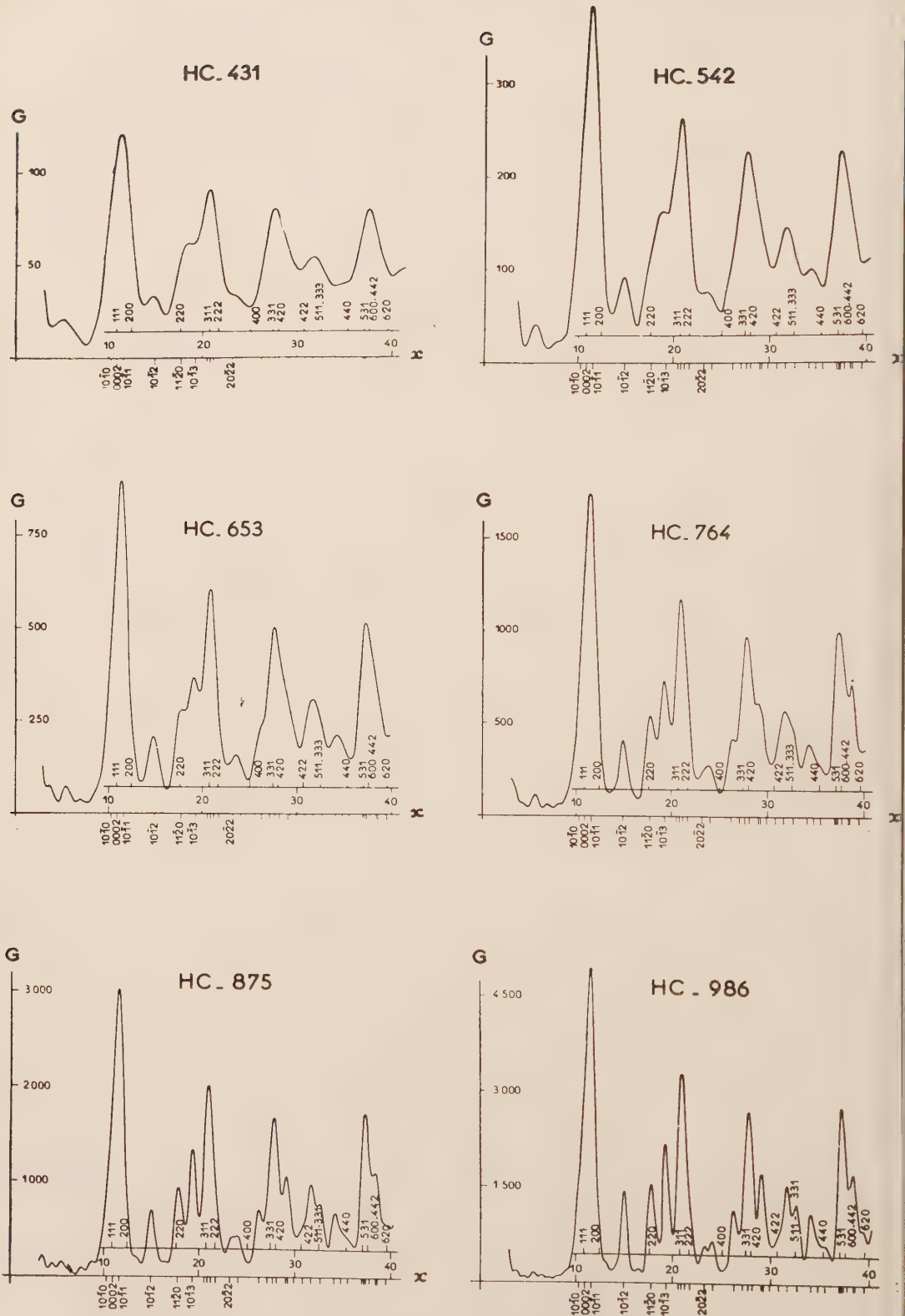

FIG. 3.12. — Fonction d'interférence calculée pour des cristaux *H.C.* ayant la forme de prismes droits à base parallélogramme et contenant 52, 130, 258, 448, 712 et 1062 atomes.

A) *Double indexation.*

Le présent calcul a été fait dans l'intention d'étudier le cas où la phase initiale d'une structure *CFC* serait *HC*. Afin de rappeler les positions respectives des anneaux *CFC* et *HC*, pour un même type d'atomes, nous avons porté en abscisses, avec la variable x, les réflexions ($h\ k\ l$) de ces deux structures. A cet effet, le tableau 3.6 donne les valeurs de la variable x pour les premiers anneaux *HC*. On sait que, avec l'indexation à 4 indices ($hkjl$), la distance inter-réticulaire vaut, dans ce système :

$$d = \frac{a_H}{\sqrt{\frac{2}{3}(h^2 + k^2 + j^2) + l^2 \frac{a_H^2}{c^2}}}$$

Par ailleurs les formules 3.3 et 3.7 donnent :

$$x = 2\pi \frac{a_C}{d} = 2\pi \sqrt{2} \frac{a_H}{d}$$

d'où :

$$x = 2\pi \sqrt{2} \sqrt{\frac{2}{3}(h^2 + k^2 + j^2) + l^2 \frac{a_H^2}{c^2}}$$

avec :

$$\frac{a_H^2}{c^2} = \frac{3}{8} = 0{,}375$$

Ici encore les maxima se dessinent bien à l'endroit prévu par la formule de Bragg. Malheureusement, la complexité des calculs nous a fait renoncer à l'étude d'un cristal plus gros qui nous aurait sans doute permis de « détripler » le premier maximum.

B) Ce maximum est manifestement dissymétrique (35). Cette forme nous paraît s'expliquer bien simplement par l'examen de la 3e colonne du tableau 3.6. Le troisième anneau du « triplet-hexagonal » étant le plus intense ($\Sigma^2 \cdot p = 36$) c'est lui qui impose la position du premier maximum : le bord gauche de celui-ci étant l'annonce du prochain pointement des deux premiers anneaux

TABLEAU 3.6

POSITION DES MAXIMA DE LA FONCTION D'INTERFÉRENCE POUR LES ANNEAUX DU SYSTÈME *H. C.*

(Σ = terme géométrique du facteur de structure
p = facteur de multiplicité)

anneau	$x = 2\pi\sqrt{2}\sqrt{2/3\,(h^2+k^2+j^2) + l^2 a_H^2/c^2}$			$\Sigma^2 p$			
$10\bar{1}0$	$2\pi\sqrt{2}\sqrt{4/3}$	=	10,260 398	1^2	. 6	=	6
0002	$2\pi\sqrt{2}\sqrt{3/2}$	=	10,882 796	2^2	. 2	=	8
$10\bar{1}1$	$2\pi\sqrt{2}\sqrt{41/24}$	=	11,613 983	$(\sqrt{3})^2$	. 12	=	36
$10\bar{1}2$	$2\pi\sqrt{2}\sqrt{17/6}$	=	14,956 973	1^2	. 12	=	12
$11\bar{2}0$	$2\pi\sqrt{2}\sqrt{4}$	=	17,771 532	2^2	. 6	=	24
$10\bar{1}3$	$2\pi\sqrt{2}\sqrt{113/24}$	=	19,280 952	$(\sqrt{3})^2$	. 12	=	36
$20\bar{2}0$	$2\pi\sqrt{2}\sqrt{16/3}$	=	20,520 797	1^2	. 6	=	6
$11\bar{2}2$	$2\pi\sqrt{2}\sqrt{11/2}$	=	20,838 968	2^2	. 12	=	48
$20\bar{2}1$	$2\pi\sqrt{2}\sqrt{137/24}$	=	21,229 977	$(\sqrt{3})^2$	. 12	=	36
0004	$2\pi\sqrt{2}\sqrt{6}$	=	21,765 592	2^2	. 2	=	8
$20\bar{2}2$	$2\pi\sqrt{2}\sqrt{41/6}$	=	23,227 965	1^2	. 12	=	12
$10\bar{1}4$	$2\pi\sqrt{2}\sqrt{22/3}$	=	24,062 768	1^2	. 12	=	12
$20\bar{2}3$	$2\pi\sqrt{2}\sqrt{209/24}$	=	26,221 793	$(\sqrt{3})^2$	. 12	=	36
$12\bar{3}0$	$2\pi\sqrt{2}\sqrt{28/3}$	=	27,146 463	1^2	. 12	=	12
$12\bar{3}1$	$2\pi\sqrt{2}\sqrt{233/24}$	=	27,686 446	$(\sqrt{3})^2$	. 24	=	72
$11\bar{2}4$	$2\pi\sqrt{2}\sqrt{10}$	=	28,099 259	2^2	. 12	=	48
$10\bar{1}5$	$2\pi\sqrt{2}\sqrt{257/24}$	=	29,077 416	$(\sqrt{3})^2$	. 12	=	36
$21\bar{3}2$	$2\pi\sqrt{2}\sqrt{65/6}$	=	29,246 636	1^2	. 24	=	24
$20\bar{2}4$	$2\pi\sqrt{2}\sqrt{34/3}$	=	29,913 945	1^2	. 12	=	12
$30\bar{3}0$	$2\pi\sqrt{2}\sqrt{12}$	=	30,781 196	2^2	. 6	=	24
$21\bar{3}3$	$2\pi\sqrt{2}\sqrt{305/24}$	=	31,676 644	$(\sqrt{3})^2$	. 24	=	72
0006	$2\pi\sqrt{2}\sqrt{27/2}$	=	32,648 388	2^2	. 2	=	8
$30\bar{3}2$	$2\pi\sqrt{2}\sqrt{27/2}$	=	32,648 388	2^2	. 12	=	48
$20\bar{2}5$	$2\pi\sqrt{2}\sqrt{353/24}$	=	34,078 196	$(\sqrt{3})^2$	. 12	=	36
$10\bar{1}6$	$2\pi\sqrt{2}\sqrt{89/6}$	=	34,144 167	1^2	. 12	=	12
$21\bar{3}4$	$2\pi\sqrt{2}\sqrt{46/3}$	=	34,794 705	1^2	. 24	=	24
$22\bar{4}0$	$2\pi\sqrt{2}\sqrt{16}$	=	35,543 063	2^2	. 6	=	24
$31\bar{4}0$	$2\pi\sqrt{2}\sqrt{52/3}$	=	36,994 393	1^2	. 12	=	12
$11\bar{2}6$	$2\pi\sqrt{2}\sqrt{35/2}$	=	37,171 825	2^2	. 12	=	48
$22\bar{4}2$	$2\pi\sqrt{2}\sqrt{35/2}$	=	37,171 825	2^2	. 12	=	48
$31\bar{4}1$	$2\pi\sqrt{2}\sqrt{445/24}$	=	37,392 432	$(\sqrt{3})^2$	. 24	=	72
$30\bar{3}4$	$2\pi\sqrt{2}\sqrt{18}$	=	37,699 115	2^2	. 12	=	48
$12\bar{3}5$	$2\pi\sqrt{2}\sqrt{429/24}$	=	38,433 372	$(\sqrt{3})^2$	. 24	=	72
$31\bar{4}2$	$2\pi\sqrt{2}\sqrt{113/6}$	=	38,561 905	1^2	. 24	=	24
$20\bar{2}6$	$2\pi\sqrt{2}\sqrt{113/6}$	=	38,561 905	1^2	. 12	=	12
$10\bar{1}7$	$2\pi\sqrt{2}\sqrt{473/24}$	=	39,447 532	$(\sqrt{3})^2$	. 12	=	36

moins intenses ($\Sigma^2 p. = 6$ et 8). La figure 3.13 précise cette discussion.

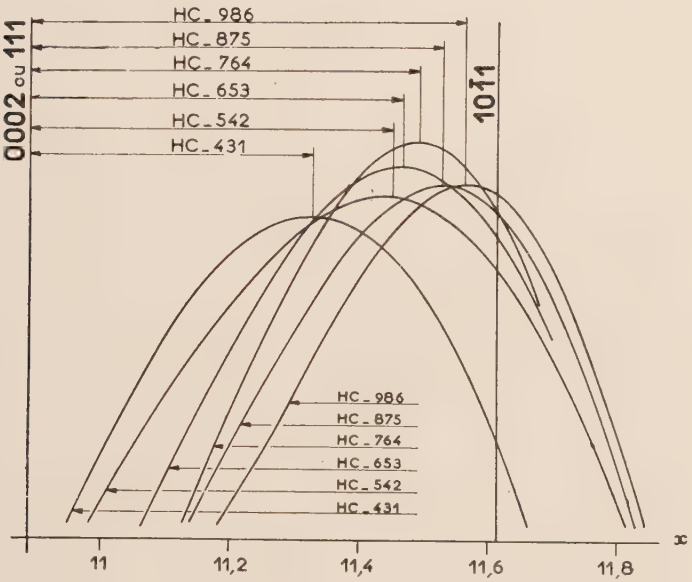

Fig. 3.13. — Etude locale du premier maximum de la fonction d'interférence calculée pour des cristaux *H.C.* ayant la forme de prismes droits. (Aucune attention ne doit être prêtée à la position des courbes *en ordonnées*).

3.4 Influence des défauts d'empilement sur la fonction d'interférence

A. Guinier (39) a signalé que des défauts de croissance, dans un réseau cubique compact ont pour effet de *déplacer les maxima de diffraction*. Cependant une étude théorique directe des intensités D.S. diffractées par les très petits cristaux imparfaits n'avait, à notre connaissance, jamais encore été présentée.

Nous avons, par mesure de précaution, adopté la forme la plus « massive » et considéré des cristaux tous plus ou moins « arrondis ».

Le cristal de référence est le cristal *CFC parfait* cubo-octaèdrique de 309 atomes déjà cité.

Nous le désignerons ici, en décrivant la succession des plans compacts, soit :

(I) C A B C A B C A B

Les cristaux *imparfaits* peuvent alors être représentés par :

(II) B A C B $\underline{A}$ B C A B (1 défaut dans le plan moyen)

(III) C B A $\underline{C}$ A $\underline{B}$ A C B (2 défauts encadrant le plan moyen et distants de 2 *c*).

(IV) A C $\underline{B}$ C A B $\underline{C}$ B A (2 défauts encadrant le plan moyen et distants de 4 *c*).

(V) A B $\underline{C}$ B $\underline{A}$ B $\underline{C}$ B A (3 défauts).

La présence des défauts faisant apparaître au sein du cristal des séquences *HC* nous avons effectué également le calcul dans le cas où le cristal serait *entièrement HC* soit :

(VI) A B A B A B A B A

Tous ces cristaux ont le même nombre d'atomes (*) seule varie *très légèrement* la forme extérieure qui, dans tous les cas, reste à peu près « sphérique ». Comme nous avons précisément constaté antérieurement que l'effet de forme est insignifiant avec des formes « massives », nous pouvons estimer que les différences dans la répartition des intensités présentées par les 6 cristaux étudiés seront *la conséquence des seuls défauts.*

Sur la figure 3.14 on constate une évolution progressive du diagramme *CFC* vers le diagramme *HC*. On notera, en particulier, la disparition progressive du maximum 200 et l'atténuation, à 50% environ de sa valeur initiale, du maximum 220 dont le contraste a fortement diminué. L'évolution précédemment notée est confirmée par une étude locale du premier maximum (fig. 3.15), qui, décalé de 0,55% *vers la gauche* (par rapport à la position théorique de Bragg) pour le cristal (I) est déplacé de 3,1% *vers la droite* pour le cristal (V) et tend visiblement vers le premier maximum HC.

(*) Pour sauvegarder cette condition, nous avons, dans les cristaux III, IV et V, laissé les faces extrêmes 111 incomplètes, en respectant toutefois la symétrie autour de l'axe $\vec{c}$.

Nous verrons dans la conclusion que la présence de ces défauts rend compte de bien des résultats expérimentaux (*).

3.5 Cristaux cubiques centrés

3.5.1 *Cristaux C.C. de forme cubique*

L'essentiel des résultats ici présentés à déjà été publié par Morozumi et Ritter (33). Cependant, comme d'une part, nous désirions faire une étude locale précise de certains maxima et que, d'autre part, nous ne disposions pas des résultats numériques de ces auteurs, nous avons totalement repris le problème en les complétant au besoin (cubes d'arêtes 6 a et 8 a). Nous n'insisterons donc pas. La figure 3.16 présente nos résultats et le tableau 3.7 explique l'indexation qui figure sur les courbes. La figure 3.17 enfin, résume notre étude locale du premier maximum, on y voit l'anneau 110, d'abord décalé vers les petits angles, prendre progressivement sa place à mesure que le cristal grossit. Pour des dimensions supérieures à 2 a, le décalage n'est que de 2 ou 3 °/₀₀.

3.5.2 *Cristaux CC dérivés du rhomobèdre aplati par développement de deux faces opposées (parallélépipède oblique)*

Les plans les plus denses du système CC sont les plans 110. L'étude qui suit procède de la même idée que l'étude du rhomboèdre allongé pour les structures CFC : étudier le diagramme des cristaux limités par des plans de grande densité atomique (fig. 3.18).

Pour le calcul des A_i, nous sommes ramenés à chercher une fois encore, l'expression des diagonales d'un parallélépipède oblique dont les arêtes X, Y, Z sont dirigées selon les 3 translations principales du rhomboèdre aplati, respectivement parallèles à 3 diagonales du cube. Nous prendrons pour origine le sommet culminant du

(*) Nous n'avons pas envisagé l'influence, sur le diagramme, de défauts *ponctuels* (interstitiels, lacunes) ou *linéaires* (dislocations) qui sont nécessairement associés à des champs de contrainte élastique ; ces derniers couvrent des distances très supérieures aux dimensions des cristaux étudiés ici.

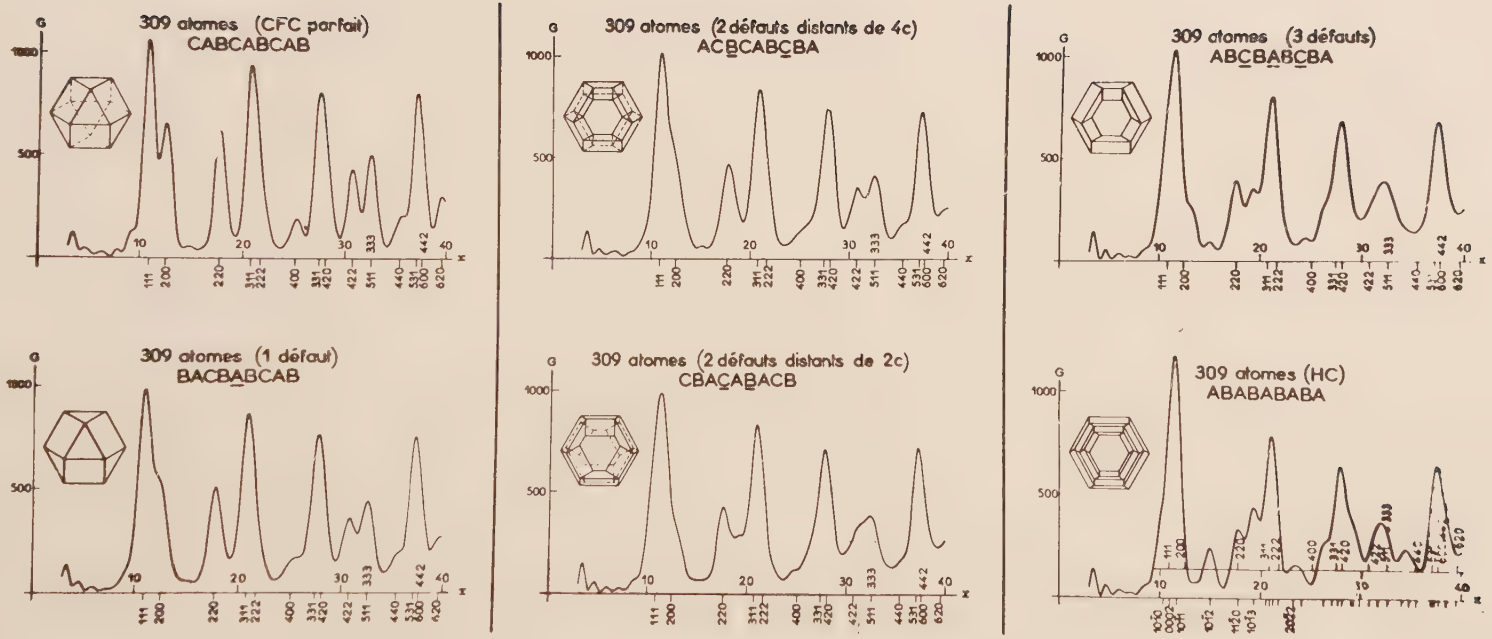

FIG. 3.14. — Fonction d'interférence calculée pour 6 cristaux contenant *tous* 309 atomes. La succession des plans (111) est rappelée pour chacun d'eux. A gauche de chaque courbe, est représentée une vue de dessus du cristal selon l'axe $\vec{c}$.

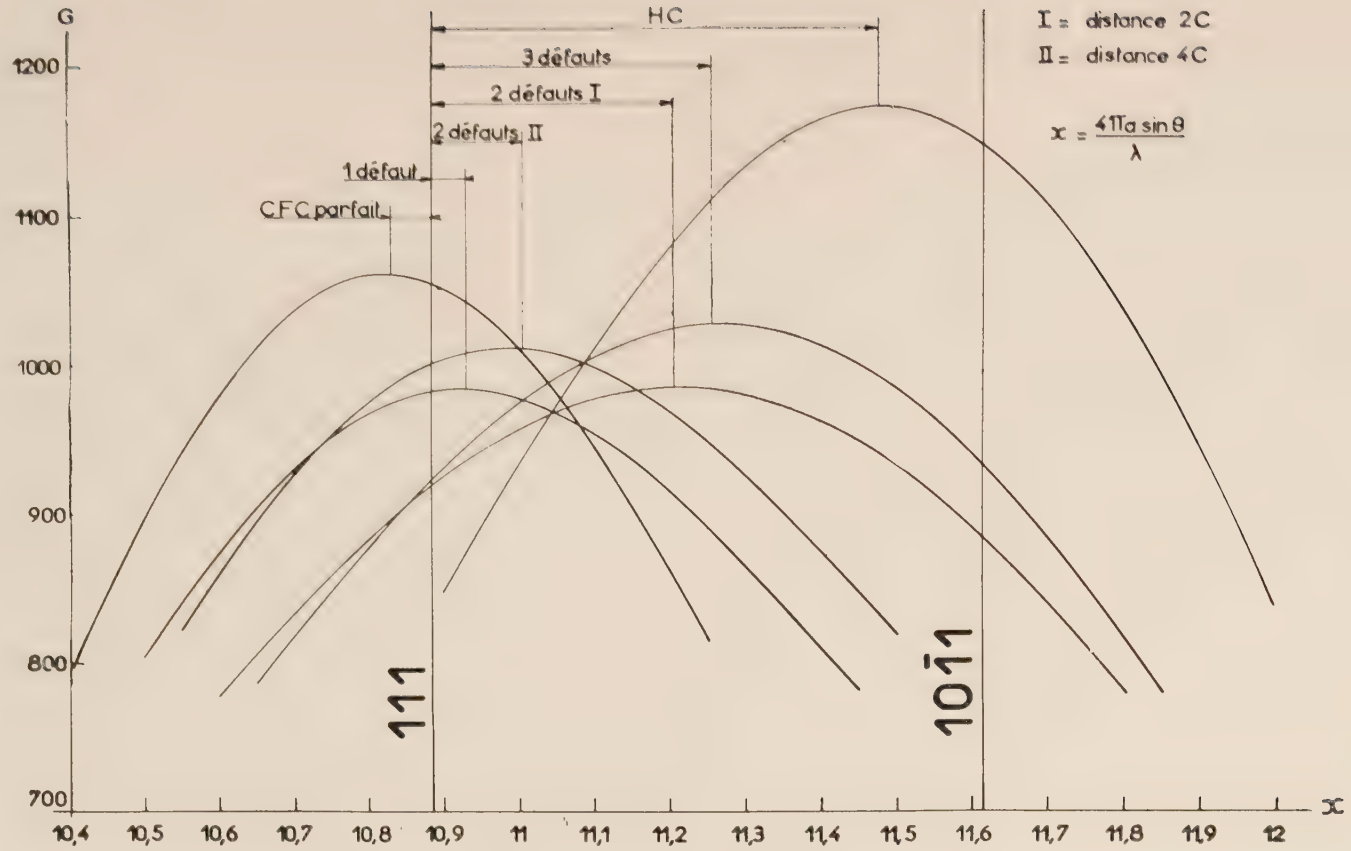

FIG. 3.15. — Etude locale du premier maximum (voir fig. 3.14).
Les échelles sont les mêmes pour les 6 courbes.

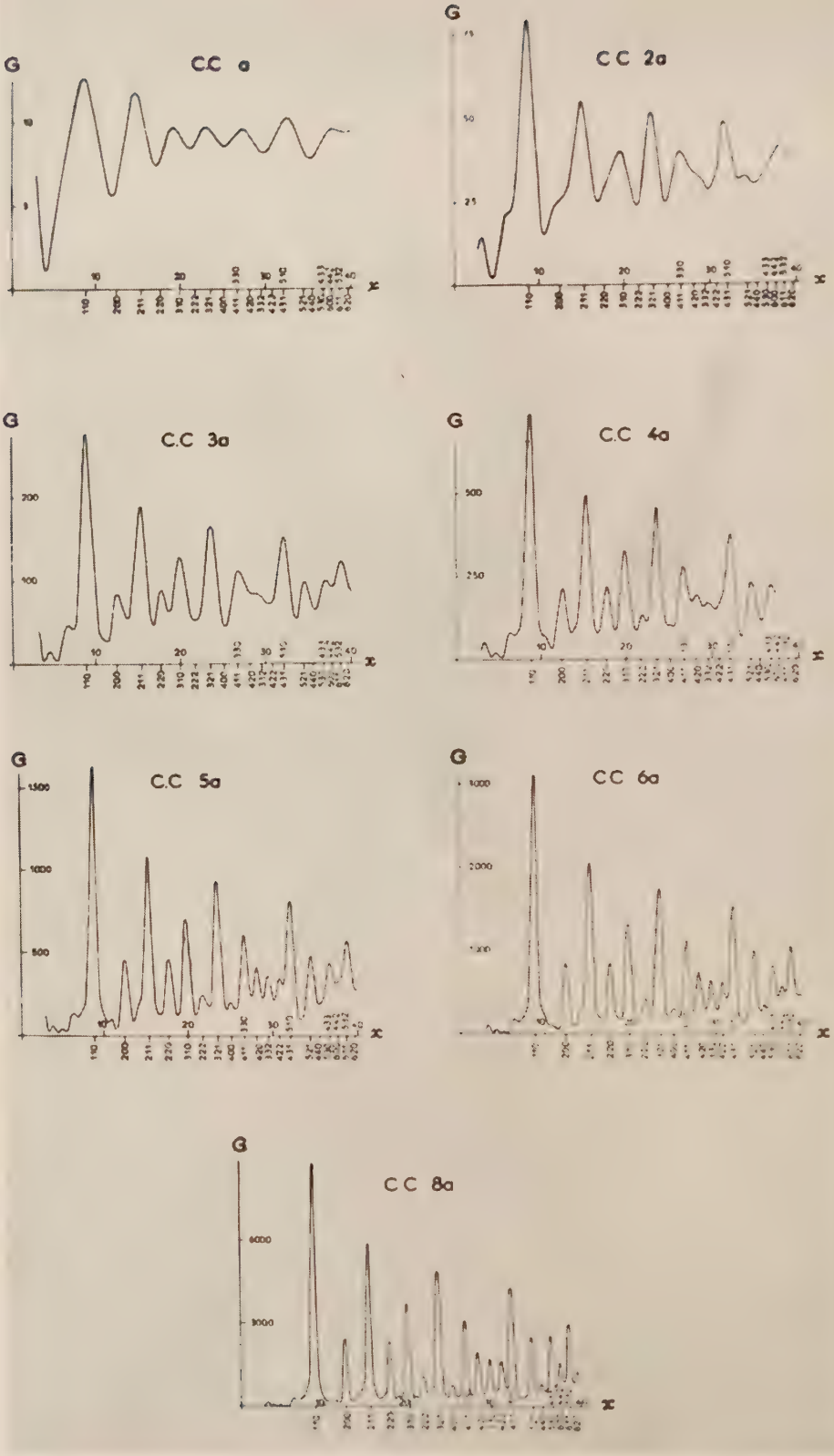

FIG. 3.16. Fonction d'interférence calculée pour des cristaux *C.C.* de forme cubique d'arête a, ... $8a$ contenant respectivement 9, 35, 91, 189, 341, 559 et 1241 atomes.

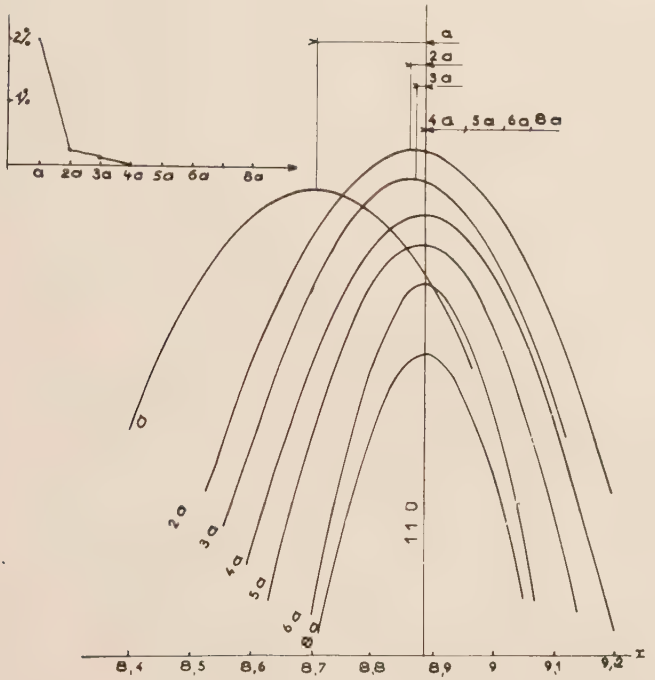

Fig. 3.17. — Etude locale du premier maximum de la fonction d'interférence calculée pour des cristaux *C.C.* de forme cubique. (Aucune attention ne doit être prêtée à la position des courbes *en ordonnées*).

En haut, à gauche, les écarts relatifs ont été représentés en fonction de la dimension des cristaux.

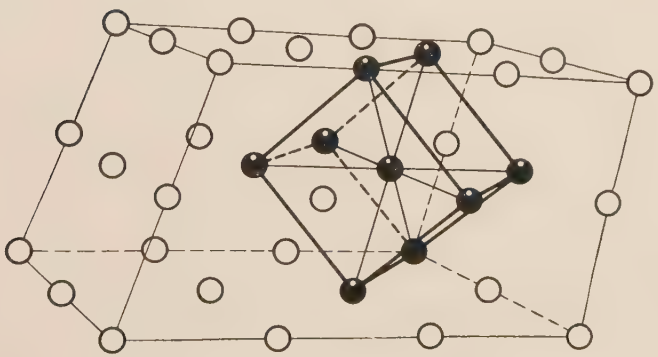

Fig. 3.18. — Cristal *C.C.* dérivé du rhomboèdre aplati par développement de deux faces opposées. La maille cubique a été mise en évidence par les cercles noirs.

TABLEAU 3.7

POSITION DES MAXIMA DE LA FONCTION D'INTERFÉRENCE POUR LES ANNEAUX DU SYSTÈME *C. C.*

anneau	$x = 2\pi\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$	p
1 1 0	$2\pi\sqrt{2} = 8{,}885\,766$	12
2 0 0	$2\pi\ 2 = 12{,}566\,371$	6
2 1 1	$2\pi\sqrt{6} = 15{,}390\,598$	24
2 2 0	$2\pi\sqrt{8} = 17{,}771\,532$	12
3 1 0	$2\pi\sqrt{10} = 19{,}869\,176$	24
2 2 2	$2\pi\sqrt{12} = 21{,}765\,592$	8
3 2 1	$2\pi\sqrt{14} = 23{,}509\,527$	48
4 0 0	$2\pi\ 4 = 25{,}132\,741$	6
4 1 1	$2\pi\sqrt{18} = 26{,}657\,298$	24
3 3 0	$2\pi\sqrt{18} = 26{,}657\,298$	12
4 2 0	$2\pi\sqrt{20} = 28{,}099\,259$	24
3 3 2	$2\pi\sqrt{22} = 29{,}470\,751$	24
4 2 2	$2\pi\sqrt{24} = 30{,}781\,196$	24
4 3 1	$2\pi\sqrt{26} = 32{,}038\,084$	48
5 1 0	$2\pi\sqrt{26} = 32{,}038\,084$	24
5 2 1	$2\pi\sqrt{30} = 34{,}414\,423$	48
4 4 0	$2\pi\sqrt{32} = 35{,}543\,063$	12
5 3 0	$2\pi\sqrt{34} = 36{,}636\,951$	24
4 3 3	$2\pi\sqrt{34} = 36{,}636\,951$	24
6 0 0	$2\pi\ 6 = 37{,}699\,112$	6
4 4 2	$2\pi\ 6 = 37{,}699\,112$	24
6 1 1	$2\pi\sqrt{38} = 38{,}732\,155$	24
5 3 2	$2\pi\sqrt{38} = 38{,}732\,155$	48
6 2 0	$2\pi\sqrt{40} = 39{,}738\,353$	24

rhomboèdre. Un calcul élémentaire montre que deux de ces arêtes font un angle de 109°28' dont le cosinus est — 1/3.

La petite diagonale vaut donc :

$$X^2 + Y^2 + Z^2 - \frac{2}{3} X Y - \frac{2}{3} Y Z - \frac{2}{3} Z X$$

et les trois autres :

$$X^2 + Y^2 + Z^2 - \frac{2}{3} X Y + \frac{2}{3} Y Z + \frac{2}{3} Z X$$

$$X^2 + Y^2 + Z^2 + \frac{2}{3} X Y - \frac{2}{3} Y Z + \frac{2}{3} Z X$$

$$X^2 + Y^2 + Z^2 + \frac{2}{3} X Y + \frac{2}{3} Y Z - \frac{2}{3} Z X$$

Le réseau étant « simple », la vérification en fin de calcul, sera pour un cristal d'arêtes $n_1 b'$, $n_2 b'$, $n_3 b'$ (b' = arête de la maille rhomboèdrique) :

$$\Sigma A_i = (n_1 + 1)^2 \ (n_2 + 1)^2 \ (n_3 + 1)^2$$

La longueur prise pour unité étant :

$$b' = \frac{a_C \sqrt{3}}{2}$$

il convient de rétablir l'unité a_C dans la série en multipliant dans chaque terme le coefficient de x par $\sqrt{3}/2$.

Nous avons fait les calculs pour deux modèles :

$n_1 = 4$	$n_2 = 3$	$n_3 = 2$	(60 atomes)
$n_1 = 8$	$n_2 = 7$	$n_3 = 4$	(360 —)

La figure 3.19 présente les résultats obtenus. La comparaison avec la figure 3.16 relative aux cubes ne fait pas ressortir de différences marquées. Il semble donc que, là encore, l'effet de forme soit négligeable.

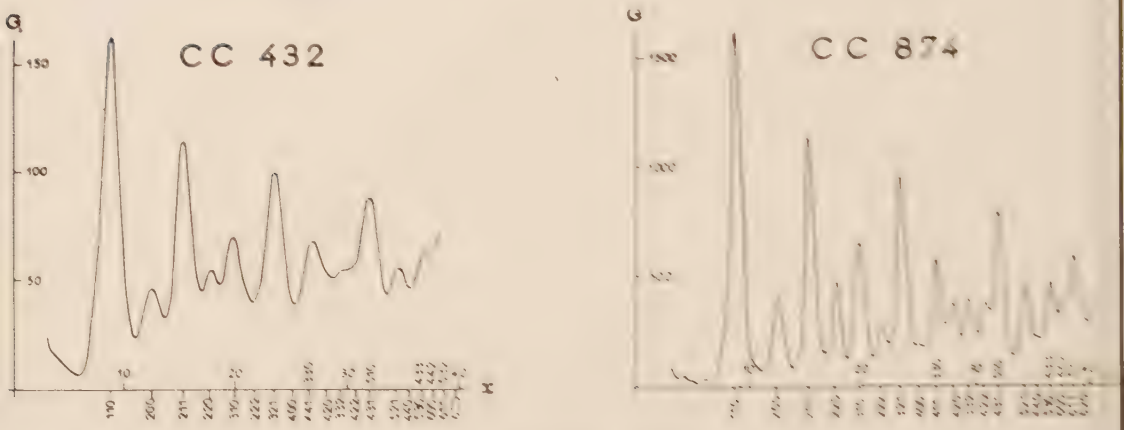

Fig. 3.19. — Fonction d'interférence calculée pour des cristaux C.C. dérivés du rhomboèdre aplati par développement de deux faces opposées et contenant respectivement 60 et 360 atomes.

Arêtes : $4b'$, $3b'$, $2b'$ et $8b'$, $7b'$, $4b'$ ($b' = \frac{a_c}{2}\sqrt{\frac{3}{2}}$)

CHAPITRE IV

ÉTUDE DE LA DIFFRACTION DES ÉLECTRONS ET DE LA MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE

4.1 Emploi de la diffraction des électrons

4.1.1 *Le diffractographe*

L'appareil utilisé est un diffractographe à focalisation magnétique (fig. 4.1) construit par M. le Professeur L. Lafourcade au cours de son travail de thèse (38). Quelques perfectionnements ont été apportés par nos soins : générateur haute-tension, lentille de diffraction, chambre d'objet.

— *Le canon à électrons* est du type à cathode chaude. Le filament de tungstène est chauffé par une batterie d'accumulateurs. Le wehnelt fonctionne en polarisation automatique ; le trou d'anode placé dans la région du cross-over a un diamètre de 40 μ et sert de source sans l'adjonction d'aucun système électro-optique réducteur. Des commandes, isolées et étanches, permettent le centrage de l'ensemble, sous tension et sous vide.

— *La lentille de diffraction* est munie de pièces polaires étudiées pour permettre de réduire notablement la distance objet — plans principaux, de façon à pouvoir passer facilement en microscopie à ombre. L'alimentation est faite par une batterie d'accumulateurs de 130 volts à travers un système potentiométrique. Un diaphragme de 0,5 mm limite l'ouverture.

— *La chambre d'objet* (fig. 4.2) est munie de 8 fenêtres. L'une de celles-ci reçoit le porte-objet (fig. 4.3) qui laisse à l'échantillon 4 degrés de liberté :

— 1 mouvement de translation OZ,

— 2 mouvements de translation OX et OY perpendiculaires au faisceau,

— 1 mouvement de rotation autour de OX.

Les films sont déposés sur une petite plaquette de laiton (8 mm × 24 mm) munie de 4 trous de 3/10 mm, disposés aux sommets d'un carré de 4 mm.

Une autre fenêtre reçoit l'évaporateur supérieur (fig. 4.4) utilisé pour les films « épais » (distance du creuset à la plaquette = 10 cm). Une autre enfin permet l'introduction d'un cache qui masque deux des trous de la plaquette pendant qu'on fait un dépôt d'épaisseur différente sur les deux autres. La distance trou d'anode — échantillon est de 38 cm.

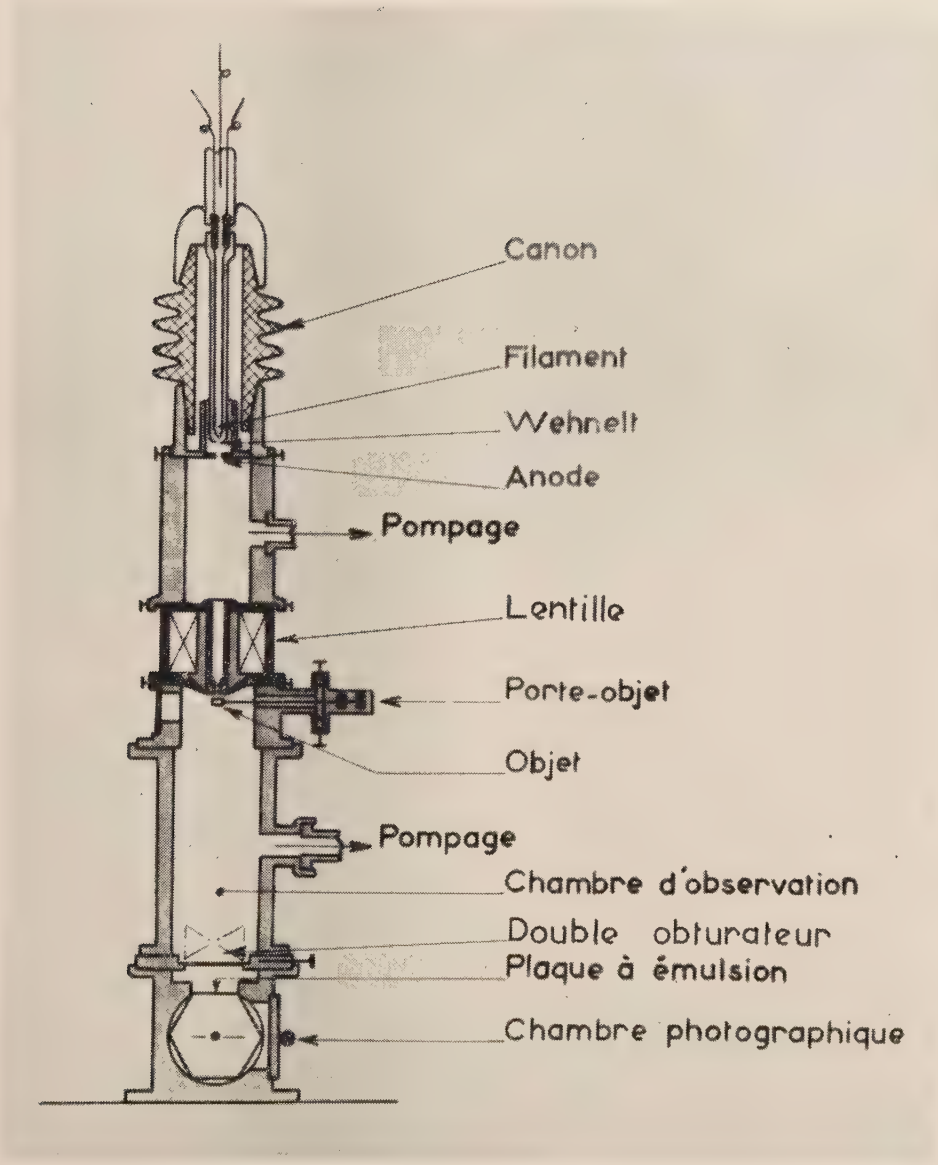

Fig. 4. 1. — Schéma du diffracteur.

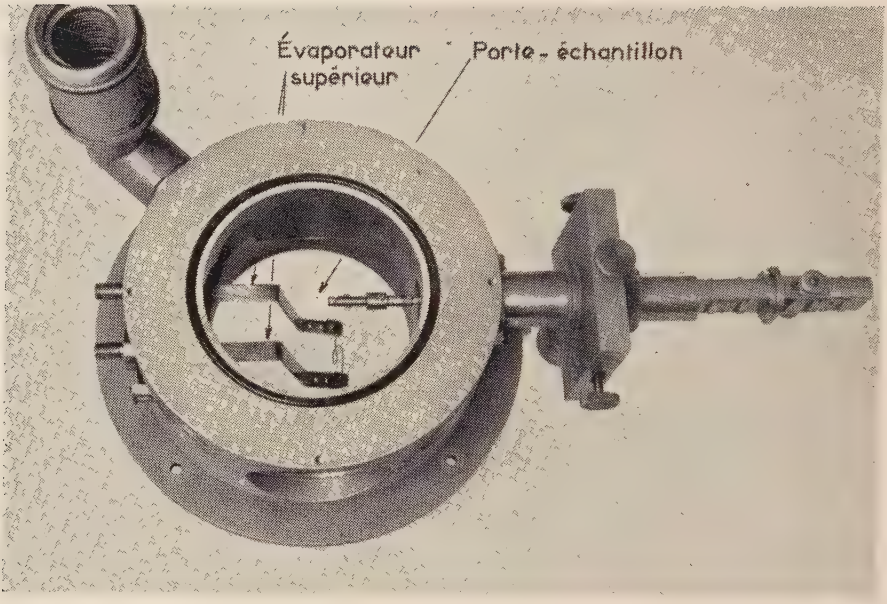

FIG. 4.2. — La chambre d'objet.

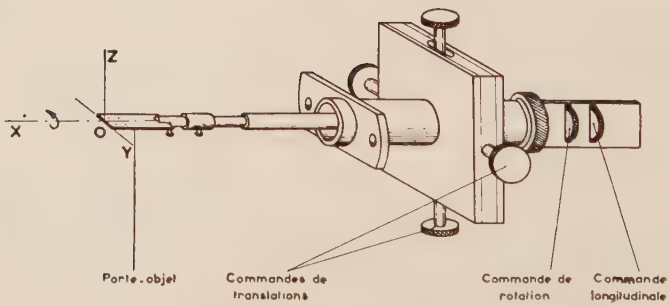

FIG. 4.3. — Le porte-objet.

— *La chambre d'observation* est raccordée au groupe de pompage. Elle est munie :

— d'une fenêtre rectangulaire permettant de voir les diagrammes ;

— d'une fenêtre circulaire pouvant recevoir l'évaporateur inférieur (fig. 4.4) utilisé pour le dépôt des films « minces » ; (distance du creuset à la plaquette : 24 cm).

— *Le double obturateur* (fig. 4.5) se compose de deux volets ayant la forme de deux triangles rectangles se raccordant selon l'hypoténuse. Deux commandes étanches permettent de les manœuvrer indépendamment. La face supérieure des deux volets est enduite de poudre fluorescente.

— *La chambre photographique* contient un chassis ayant la forme d'un prisme hexagonal ; une des faces de ce dernier porte un deuxième écran fluorescent ; les 5 autres portent les plaques photographiques (micro-lumière) de format 6,5 × 9. Le spot, bien circulaire, a un diamètre compris entre 50 μ et 100 μ. La distance échantillon-plaque est $L = 45$ cm.

— *Le groupe de pompage* tout à fait classique (deux pompes à diffusion en série), réalise un vide meilleur que 5.10^{-6} mmHg dans le diffractographe après 3 heures de pompage. Un système de vannes permet les entrées d'air, sans arrêt de la pompe à diffusion.

— *Le générateur H T* est du type « doubleur ». Muni d'un nouveau transformateur et d'une nouvelle batterie de condensateurs de capacité totale 0,14 μF, il nous a permis de travailler couramment à 85.000 volts avec une ondulation résiduelle (pour un débit *HT* de 100 μA) :

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{i}{fCV} = \frac{100 \,.\, 10^{-6}}{100 \,.\, 0{,}14 \,.\, 10^{-6} \,.\, 85\,000} < 10^{-4}$$

La dérive lente déterminée par un enregistreur *MECI* est de 5/3 000 en 30 minutes, sans aucune fluctuation momentanée supérieure à 1/3 000 par minute.

— *Le statif* en fer cornière est scellé sur un socle en ciment afin d'éviter toute vibration. Dans le même but l'appareil est relié à la pompe primaire par un joint métallique souple.

La figure 4.6 représente une photographie de l'ensemble de l'appareil.

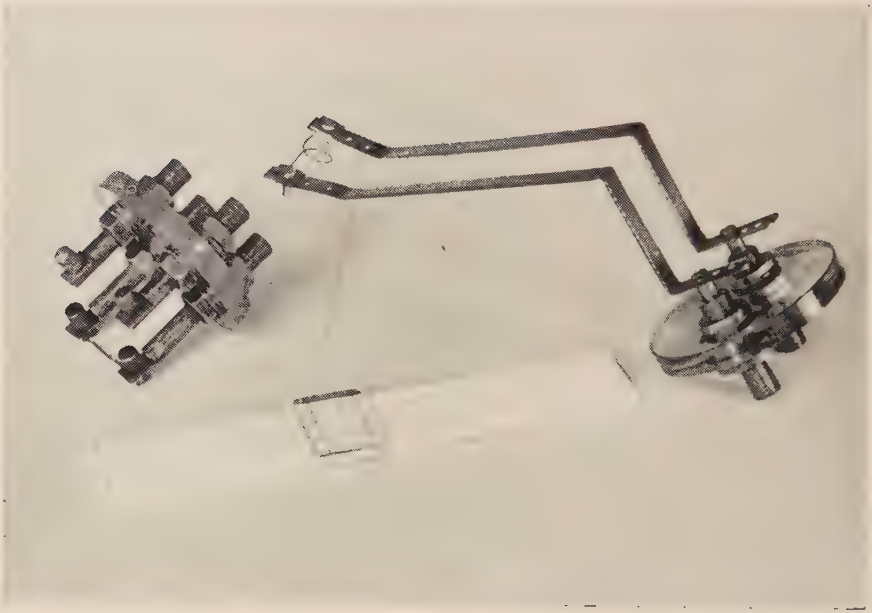

FIG. 4.4. Les évaporateurs.

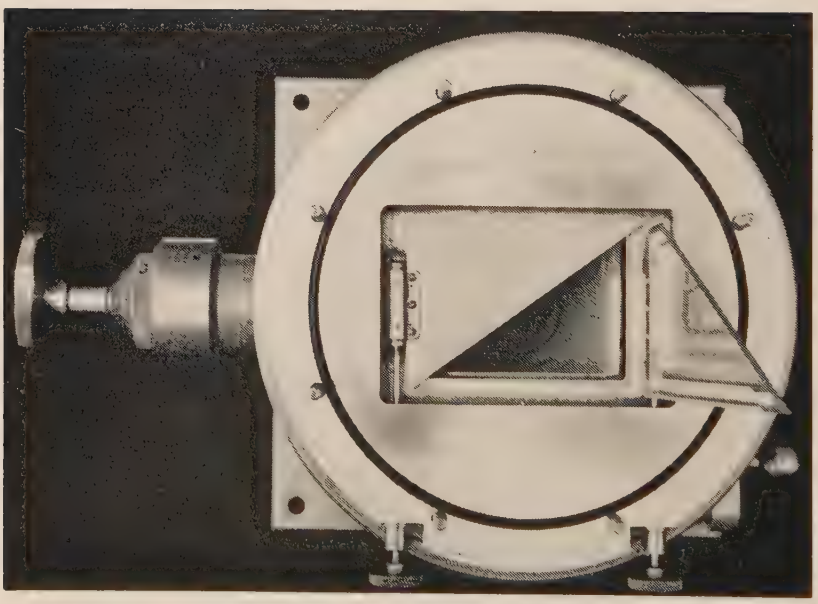

FIG. 4.5. — Le double obturateur.

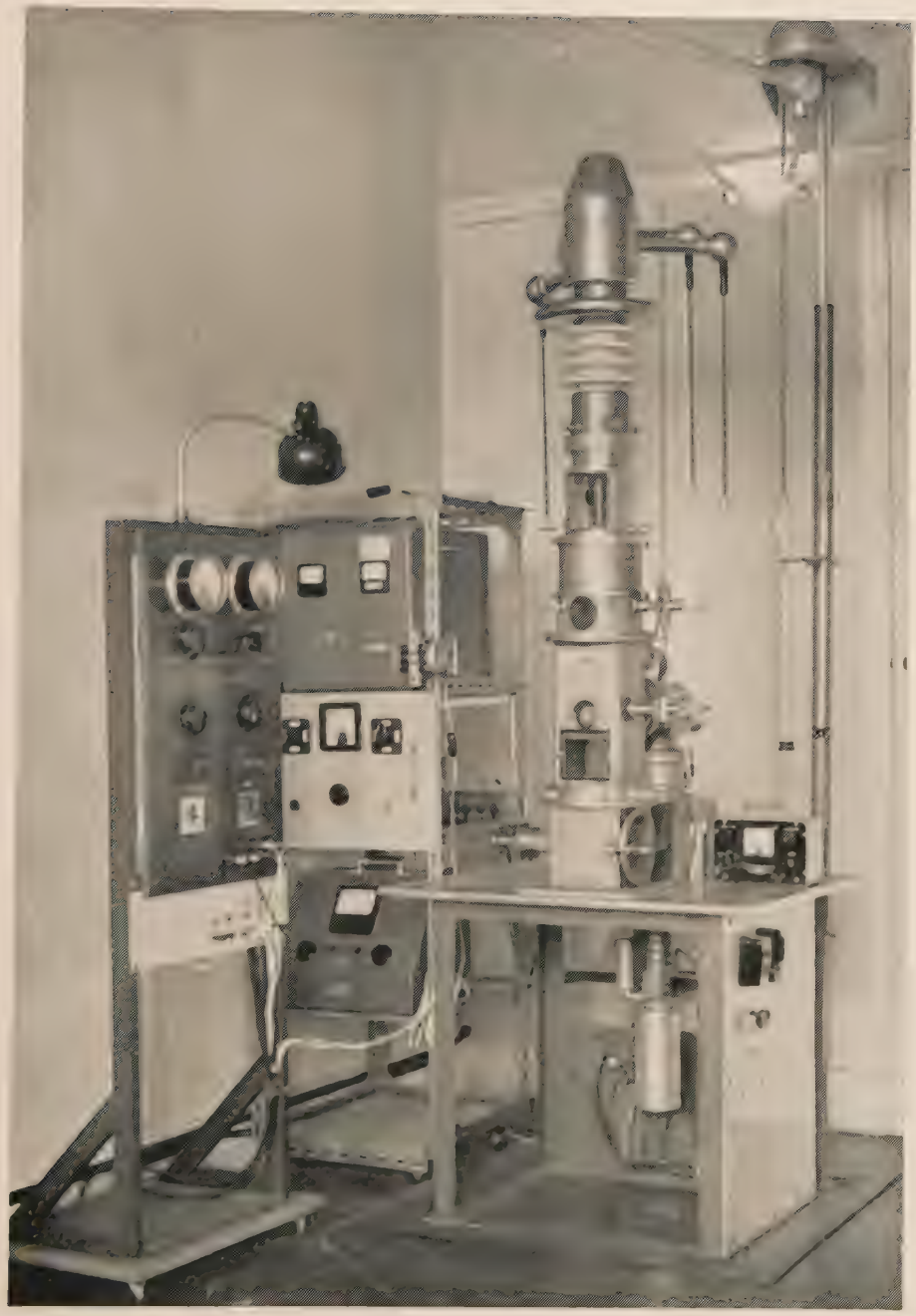

FIG. 4.6. — Vue d'ensemble du diffracteur.

4.1.2. *Préparation des films*

A. — *Les supports.*

Nous utilisons des supports de formvar dont le diagramme propre est masqué, même par nos films les plus minces, à l'exception toutefois d'un halo de diamètre nettement inférieur au premier anneau des films métalliques étudiés et qui, par suite, n'est nullement gênant.

B. — *Les évaporations.*

Les métaux sont évaporés sur des creusets ou filament appropriés :

— or et argent : creusets de tantale ;
— vanadium : creusets de tungstène ;
— fer : filaments de tungstène (diamètres : 0,5 et 0,8 mm).

L'alimentation est réalisée par un petit générateur basse-tension qui peut délivrer 120 A sous une dizaine de volts, pendant quelques secondes. Les creusets ou filaments sont nettoyés avant usage par chauffage à blanc dans le vide.

L'épaisseur des films, *calculée* à partir de la géométrie de l'évaporation, est évidemment une épaisseur équivalente ou massique que l'on obtient en supposant la densité en couche mince égale à celle de la substance massive (égalité mise en doute par certains auteurs) (12). Le résultat de ce calcul est assez approximatif, puisqu'on ne connaît qu'imparfaitement la constante K de l'évaporation définie par :

$$e = K \frac{M \sin \alpha}{4 \pi r^2 \rho}$$

e = épaisseur du film ;
M = masse de métal évaporé ;
α = angle du jet de vapeur et de la surface réceptrice ;
r = distance creuset-surface ;
ρ = densité du métal.

Des mesures directes (à l'aide d'une micro-balance) de la masse de substance déposée sur une plaquette, montrent que la constante K peut varier de 20 %, entre 2 évaporations pourtant apparemment faites dans les mêmes conditions.

D'où, en comparant cette expression à celle donnée par (4.1) :

$$T = 0{,}94 \cdot \frac{2\pi a}{\Delta x}$$

Utiliser ce résultat revient à recalculer l'arête du cristal en appliquant la formule de Scherrer-Brill aux maxima théoriques de la fonction f^2G. Nous avons fait la vérification dans le cas de l'or (tableau 4. 1.).

TABLEAU 4.1

Vérification de la formule de Scherrer-Brill sur les diagrammes théoriques de l'or

Arête du cube choisi pour le calcul du diagramme	Δx	Dimension déduite du diagramme théorique
$3a \simeq 12$ Å	1,7	14 Å
$4a \simeq 16$ »	1,2	20 »
$5a \simeq 20$ »	1	24 »
$6a \simeq 24$ »	0,82	29 »

Les valeurs déduites du diagramme théorique sont supérieures d'environ 20 % aux arêtes des cubes choisis pour le calcul du diagramme. Il fallait s'attendre à un tel résultat, car la dimension « moyenne » des cubes utilisés (6 a par exemple) est comprise entre la plus petite dimension 6 a et la plus grande 6 $a\sqrt{3}$. Il est normal, d'ailleurs, de trouver un résultat plus rapproché de 6a que de 6$a\sqrt{3}$, car le nombre d'atomes au voisinage des sommets du cube est plus faible.

On comprendra sans peine pourquoi la vérification ne peut pas se faire pour des cubes d'arête inférieure à 3a, en se reportant à la figure 3.4 ; les anneaux ne sont pas encore suffisamment séparés.

La formule 4.1 s'écrit, en faisant $\cos\theta = 1$:

$$T = 0{,}94 \cdot \frac{\lambda}{B - b}$$

Désignons par e_{corr} la largeur de l'anneau corrigée de la dimension finie du spot :

$$e_{corr} = L\,(B - b)$$

d'où :

$$T = 0{,}94\,\frac{L\lambda}{e_{corr}}$$

Avec les caractéristiques du diffractographe utilisé ($L = 45$ cm ; $\lambda = 0{,}04$ Å), il vient, e_{corr} étant exprimé en millimètres et T en Angströms :

$$T = 0{,}94 \times \frac{450 \times 0{,}04}{e_{corr}} = \frac{17}{e_{corr}}$$

Nous admettrons (38) que l'élargissement de l'anneau dû à la dimension finie du spot est de 0,1 mm. D'où l'expression finale de la dimension moyenne des cristaux :

$$T = \frac{17}{e - 0{,}1}$$

e étant la largeur brute de l'anneau en millimètres. L'incertitude à attendre de ce calcul est de l'ordre de 10 ou 15%

B. — *Problèmes posés par le fond continu et le voisinage de deux anneaux.*

Les anneaux de diffraction électronique se détachent sur un « fond continu » décroissant du centre au bord de la plaque. Ce fond résulte, en toute rigueur, de la contribution de plusieurs facteurs, savoir :

— la diffusion multiple,
— la diffusion incohérente,
— la diffusion due à l'agitation thermique,
— la diffusion par le film support.

Cependant, avec les cristaux étudiés ici, de dimension inférieure à 50 Å environ, la diffusion multiple et la diffusion incohérente sont tout à fait négligeables. Un calcul simple, utilisant les résultats des chapitres II et III, permet de vérifier ce dernier point. En effet, faisons le rapport :

$$\frac{I_{coh}}{I_{inc}} = \frac{f^2 G \; a_o^2 \; x^4}{4 a^4 N Z S}$$

Avec un cube d'or, d'arête 4 a, et au niveau de l'anneau (111), on trouve :

$$\left(\frac{I_{coh}}{I_{inc}}\right) 4a \simeq 480$$

La diffusion thermique se traduit par un facteur supplémentaire dans l'expression de l'intensité cohérente. Nous avons négligé ce facteur, très voisin de 1, pour les anneaux intérieurs, à la température ambiante (*).

La diffusion par le film support donne un fond important qui a pour effet d'agir sur le profil des anneaux et de *déplacer les maxima*.

Nous allons indiquer comment, *en une seule opération*, on peut connaître la position exacte qu'aurait un maximum de diffraction et la demi-largeur de celui-ci, si ce fond continu était inexistant.

Soit $f(x)$ la fonction représentant le profil de la raie en l'absence de fond, avec un maximum d'ordonnée a pour $x = 0$ (fig. 4.7).

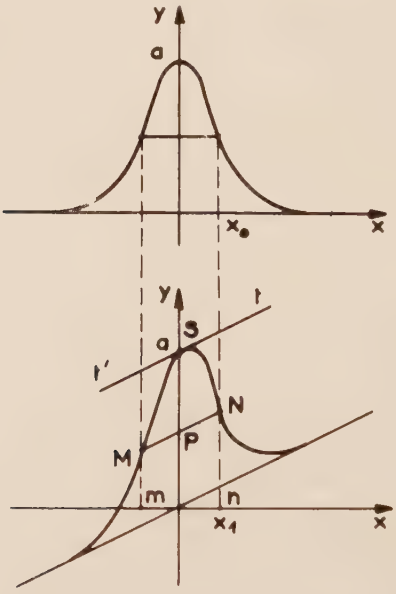

Fig. 4.7. — Détermination de la demi-largeur et du maximum d'un anneau D.S., en présence d'un fond continu.

En présence d'un fond, d'origine quelconque (supposé rectiligne sur la largeur d'un anneau) et de pente b, l'équation du pic rapportée aux axes de la figure est :

$$y = f(x) + bx$$

(*) Une telle approximation n'est pas admise par Kuwabara (46).

La pente de la tangente tt' au point S d'ordonnée a est évidemment égale à b puisque pour $x = 0$ on a un maximum de $f(x)$. Par suite :

L'abscisse du point de contact de la tangente menée parallèlement au fond continu donne la position vraie du maximum.

Ce raisonnement est confirmé par la figure 4.8 sur laquelle nous avons pris des valeurs numériques et adopté :

$$f(x) = \left(\frac{\sin x}{x}\right)^2$$

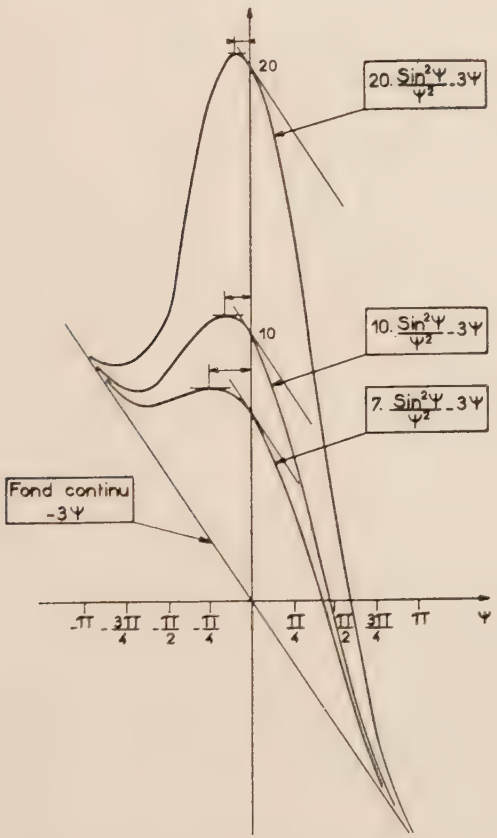

Fig. 4.8. — Déplacement d'une raie D.S. sous l'effet du fond continu.

On constate évidemment que le décalage imposé par le fond continu est d'autant plus important que l'intensité propre du pic est plus

faible. En pratique, ce déplacement peut représenter 20 à 30% de la largeur de l'anneau soit 2 à 3% de son diamètre ; il est, d'ailleurs, toujours dirigé vers les fortes intensités donc vers *le centre du diagramme*, remarque qui aura son utilité plus loin.

En ce qui concerne la détermination de la demi-largeur « vraie » d'un maximum, nous ferons le raisonnement suivant. En l'absence de fond, la valeur x_0 de x correspondant au demi-maximum est donnée par (fig. 4.7) :

$$f(x_0) = \frac{a}{2}$$

Menons par le point P d'ordonnée, $\frac{a}{2}$, la parallèle au fond continu. Cette droite a pour équation :

$$y = b\,x + \frac{a}{2}$$

elle coupe la courbe aux points d'abcines x_1 données par :

$$b\,x_1 + \frac{a}{2} = f(x_1) + b\,x_1$$

soit :

$$f(x_1) = \frac{a}{2}$$

d'où :

$$x_1 = x_0$$

donc : *Les abcisses des points d'intersection du profil de la raie avec la parallèle au fond continu, menée à égale distance du fond et de la tangente à la raie parallèle au fond, donnent la vraie valeur de la demi-largeur de l'anneau.*

Il faut bien noter que la demi-largeur à considérer n'est pas *MN*, mais *mn comptée selon les abscisses* ; la mesure de *mn* est d'ailleurs immédiate, si l'enregistrement est fait sur une feuille de papier millimétré dont on a soin de faire coïncider le quadrillage avec les axes de coordonnées.

Nous ajouterons enfin quelques mots sur le déplacement que peut subir un maximum du fait de la présence d'un *maximum voisin*, puisque le bord du deuxième anneau peut, par sa pente, agir sur le premier.

Dans ce travail, le problème se pose surtout pour les anneaux 111 et 200 des structures *CFC*. Ceux-ci empiètent l'un sur l'autre, lorsque les cristaux deviennent très petits. La figure 4.9 montre, sur un exemple numérique, l'influence conjugée du fond et de l'anneau 200 ; celui-ci peut disparaître à peu près complètement pour faire place à une simple inflexion. Pour que le maximum 111 en soit affecté, il faudrait que le bord gauche du 200 arrivât dans la région du bord gauche du 111, ce qui n'a pratiquement pas lieu, dans cette étude, même pour les films les plus minces (*).

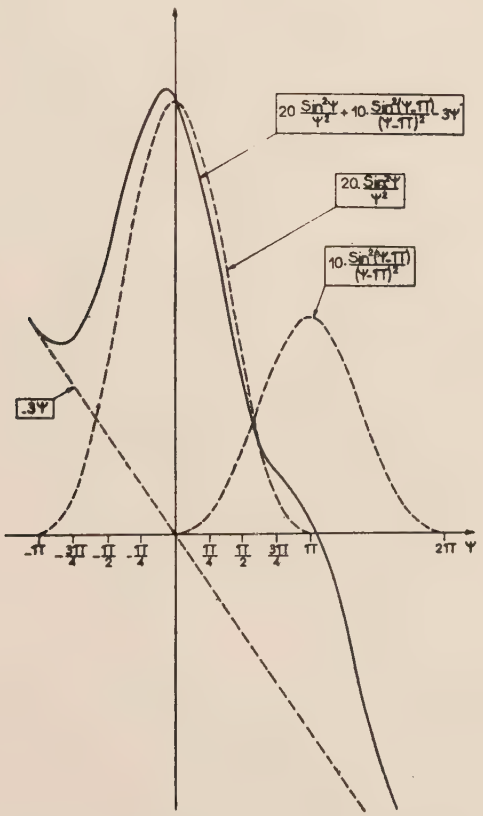

Fig. 4.9. — Action conjuguée du fond continu et d'un anneau voisin sur la position d'un maximum.

Nous négligerons donc cet effet pour ne retenir que celui du fond seul.

(*) Une étude complète de la question a été faite par ailleurs (47).

4.1.4. *Résultats*

La figure 4.10 schématise le diagramme obtenu au moyen du *double-obturateur*. Seul le premier anneau est représenté. Le diagramme réel du film mince n'est guère plus riche que ne l'indique la figure, à l'exception, toutefois, d'un second halo très peu intense.

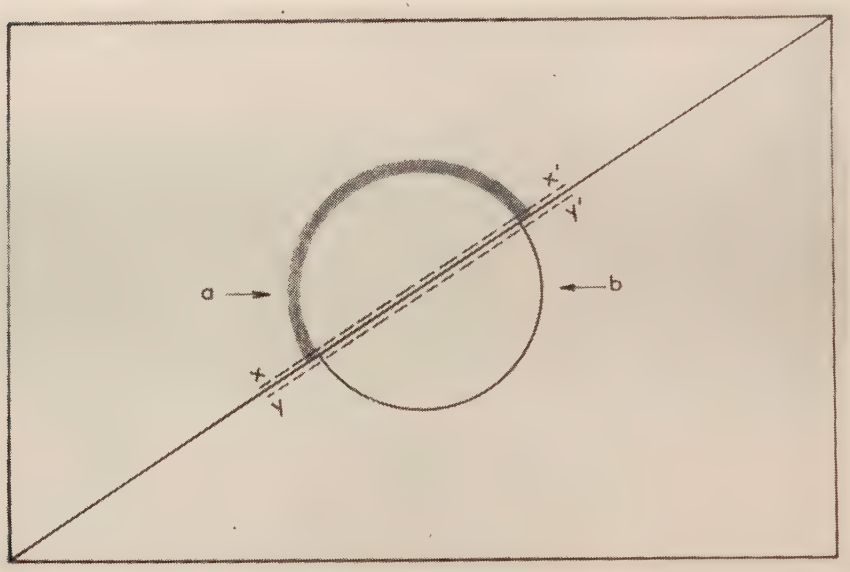

Fig. 4.10. – Schéma d'une plaque développée.
a) demi-anneau du film mince
b) demi-anneau du film épais
Les enregistrements ont lieu selon *xx*' et *yy*'.

On effectue l'enregistrement microdensitométrique (*) selon *xx*' et *yy*' à un demi millimètre environ de part et d'autre du diamètre commun aux deux anneaux. Si l'on veut obtenir sur la *même* feuille *les deux* enregistrements, il suffit de modifier légèrement la largeur de l'une des fentes du microdensitomètre.

Seul le premier anneau, dont le diamètre est de l'ordre de 2 cm, est enregisgré, avec un grandissement 10, ce qui permet d'obtenir deux courbes symétriques sur une feuille de papier millimétré de format 20 × 25 cm. Un calcul élémentaire montre que l'erreur

(*) Nous avons utilisé un microdensitomètre Vassy.

commise en mesurant le diamètre le long de xx et yy' est de l'ordre de $\frac{1}{500}$; cette erreur insignifiante est d'ailleurs sensiblement la même dans les deux mesures et n'intervient pas dans l'appréciation du décalage des anneaux.

A. — *Etude des métaux CFC ; or et argent* :

Il est assez logique de s'attendre, pour ces deux métaux cristallisant dans le système CFC et appartenant au même sous-groupe, à des résultats analogues.

Les figures 4.11 et 4.12 reproduisent respectivement les enregistrements relatifs à l'or et à l'argent. Ces courbes appellent les observations suivantes :

— Le décalage est toujours positif, c'est-à-dire que l'anneau 111 du film mince a toujours un diamètre supérieur à celui du film épais. Ce résultat apparaît d'ailleurs à la simple observation des plaques.

— Ce décalage croît rapidement lorsque la dimension moyenne des cristaux du film mince diminue.

— Les maxima des deux anneaux coïncident pratiquement lorsque la taille des cristaux est supérieure à 25 Å.

— Lorsque le décalage devient appréciable le maximum 200 fait place à une simple inflexion sur le bord extérieur de l'anneau 111. Cette inflexion elle-même disparaît dans les films les plus minces.

Les décalages mesurés sont donnés, en valeur relative par le tableau 4.2.

TABLEAU 4.2

DÉCALAGES RELATIFS DU PREMIER ANNEAU

Or		Argent	
Cristaux de 24 Å :	1,3 %	Cristaux de 20 Å :	2 %
» 17 » :	2,6 %	» 16 » :	4 %
» 13 » :	4,6 %	» 13 » :	5,2 %
» 11 » :	6 %		

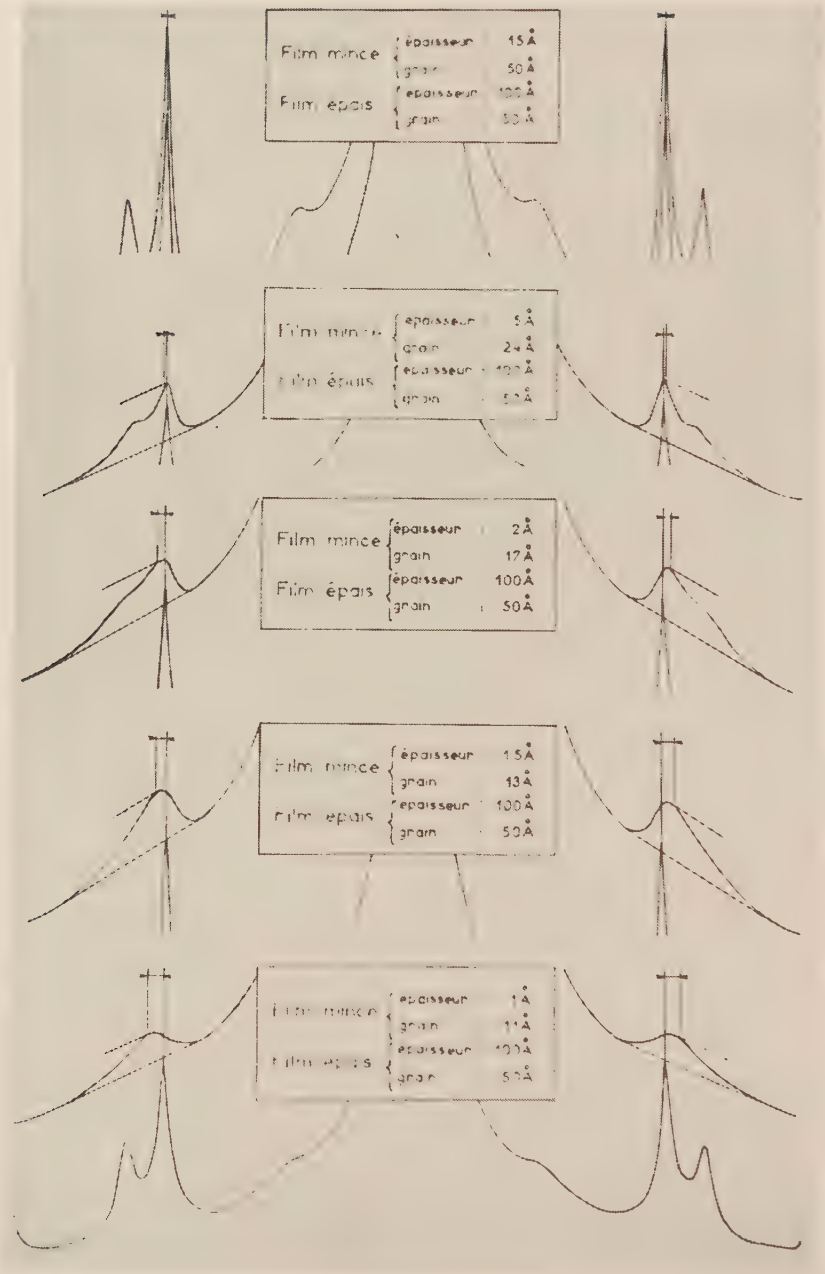

FIG. 4.11. — Etude de l'or. Décalage du premier maximum.

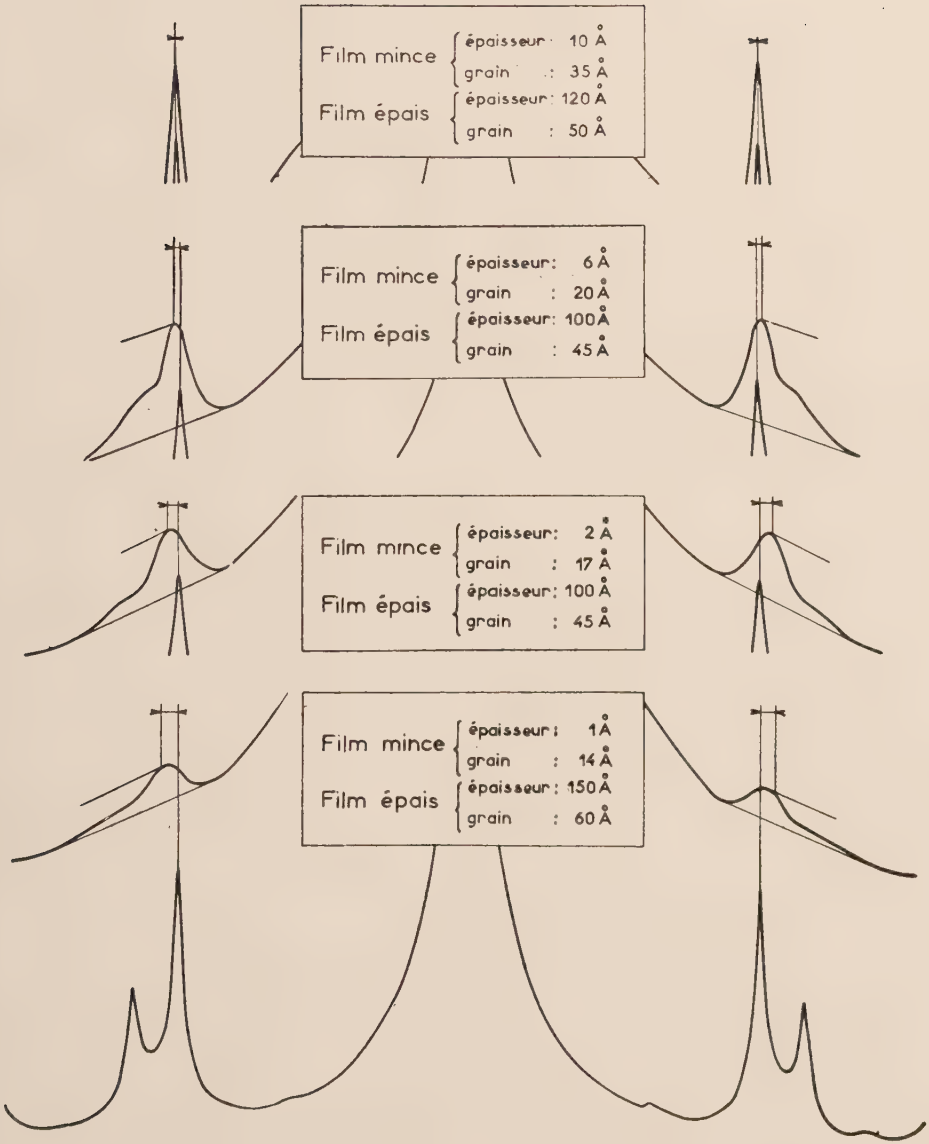

FIG. 4.12. — Etude de l'argent. Décalage du premier maximum.

On notera que l'échauffement du film sous l'action du faisceau ne saurait être invoquée puisque nous observons une *augmentation* du diamètre des anneaux incompatible avec une *dilatation* de la maille. Pour observer d'ailleurs une dilatation de l'ordre du centième, il faudrait une élévation de température d'environ 1000°C ; elle n'atteint sûrement pas 100°C dans notre travail (48, 49, 50).

Nous signalerons, enfin, qu'une étude analogue, faite sur des films de cuivre, a conduit à des résultats tout à fait semblables aux résultats précédents. Nous n'avons pas voulu retenir ce métal à cause de son oxydabilité.

B. — *Etude des métaux CC ; fer et vanadium.*

Les figures 4.13 et 4.14 reproduisent respectivement les enregistrements relatifs au fer et au vanadium. La dimension des cristaux varie pour le fer, de 12 à 26 Å, et, pour le vanadium, de 11 à 24 Å ; ces dimensions extrêmes sont donc sensiblement les mêmes que pour l'or et l'argent. Les résultats sont cependant différents, comme en témoignent les observations suivantes :

— le décalage des maxima est toujours extrêmement faible (quelques pour mille),

— les décalages sont cette fois, négatifs, c'est-à-dire dirigés vers le centre du diagramme.

— Comme pour les métaux *CFC*, ces décalages sont inobservables lorsque la dimension des cristaux dépasse une trentaine d'Angströms. Le tableau 4.3 donne le déplacement relatif des maxima.

TABLEAU 4.3

DÉCALAGE RELATIF DU PREMIER ANNEAU

Fer		Vanadium	
Cristaux de 12 Å :	0,6 %	Cristaux de 11 Å :	0,8 %
» 17 » :	0,2 %	» 15 » :	0,3 %
» 26 » :	0	» 24 » :	0

Pour des cristaux de fer de dimension moyenne 12 Å et des cristaux de vanadium de dimension moyenne 11 Å nous observons sensiblement le même décalage expérimental. Or ces cristaux contien-

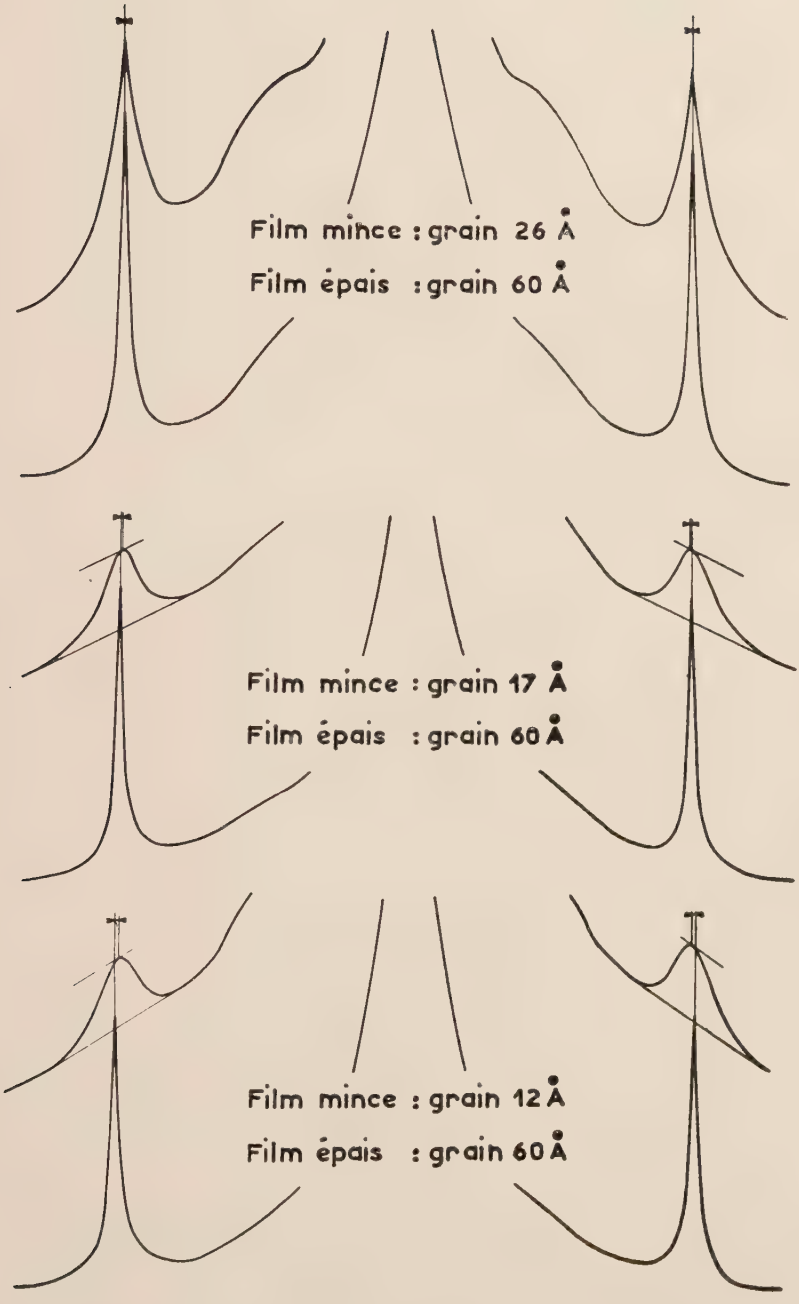

Fig. 4.13. — Etude du fer. Décalage du premier maximum.

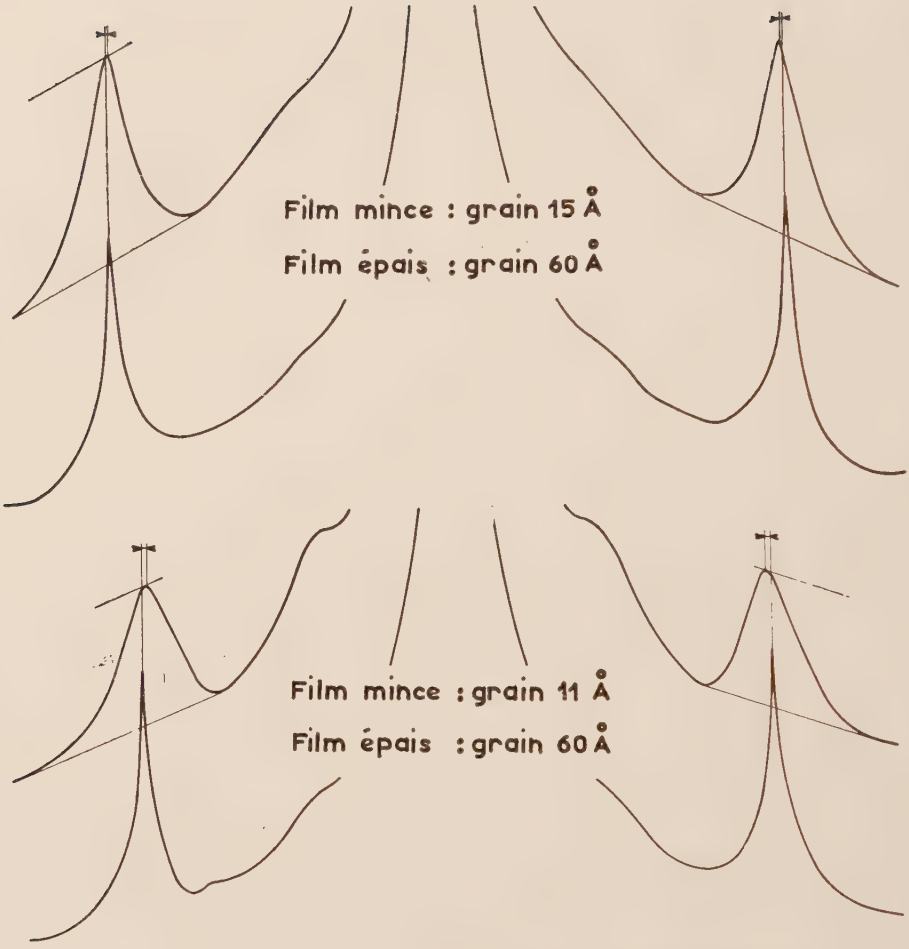

Fig. 4.14. — Etude du vanadium. Décalage du premier maximum.

nent le même nombre d'atomes. Nous retrouvons donc, comme pour les cristaux *CFC*, un décalage fonction essentiellement du nombre d'atomes, mais, cette fois, ces décalages sont si faibles et si voisins des erreurs de mesure que nous ne leur attribuons qu'une signification quantitative limitée.

L'observation de décalages expérimentaux *de signes contraires*, selon la structure, prouve que le déplacement des maxima ne peut pas être attribué à des causes fortuites (diagramme du support, influence du spot central ...).

Les résultats précédents, différents pour les métaux *CFC* et *CC*, et parfaitement reproductibles, constituent le fait expérimental essentiel décelé dans nos expériences. Ces diagrammes comparés aux diagrammes théoriques du chapitre III, nous permettront d'édifier l'interprétation qui figure en conclusion de ce travail.

4.2. Emploi de la microscopie électronique

Nous avons examiné nos films par microscopie électronique à haute résolution, de façon à disposer du maximum d'information sur les dépôts étudiés.

La diffraction donne une mesure de la dimension moyenne des *cristaux*; la microscopie électronique nous permet, par un dénombrement direct de mesurer la dimension moyenne des *grains*, et la dispersion de ces dimensions. Il est intéressant de déterminer si chaque grain est formé de plusieurs cristaux ou d'un seul ; il serait en tous cas anormal d'obtenir une dimension moyenne des grains *inférieure* à la dimension moyenne des cristaux.

Ce dénombrement, extrêmement laborieux, a été limité aux films d'or, qui nous l'avons vu, on fait l'objet de l'étude la plus approfondie par diffraction. Les micrographies électroniques ont été prises avec un appareil *RCA*, type *EMU - 3C*, au grandissement direct x 50.000. L'émulsion utilisée est la kodaline, intéressante par son grain très fin (nécessaire en prévision du fort agrandissement ultérieur) allié cependant à une bonne sensibilité (pose de quelques secondes).

Une région de chaque cliché est agrandie 20 fois (soit un grandissement total d'un million) et le « diamètre » de chaque grain est mesuré avec un réglet au demi-millimètre près (ce qui correspond à 5 Å sur l'échantillon). Lorsqu'un grain n'est pas circulaire, nous prenons la moyenne des deux dimensions extrêmes. Notons que nous mesurons ainsi la dimension *perpendiculaire* au faisceau, qui est également celle fournie par l'étude de la largeur des anneaux de diffraction. Afin d'accélérer ce laborieux pointage, il est commode d'opérer à deux : l'un des opérateurs fait les mesures sur le cliché et annonce les résultats, l'autre muni d'une échelle des dimensions, marque des points équidistants au-dessus des dimensions annoncées. Le « nuage » ainsi obtenu donne, d'ailleurs, une première idée qualitative de la répartition. Un repère (trou) est fait à chaque grain,

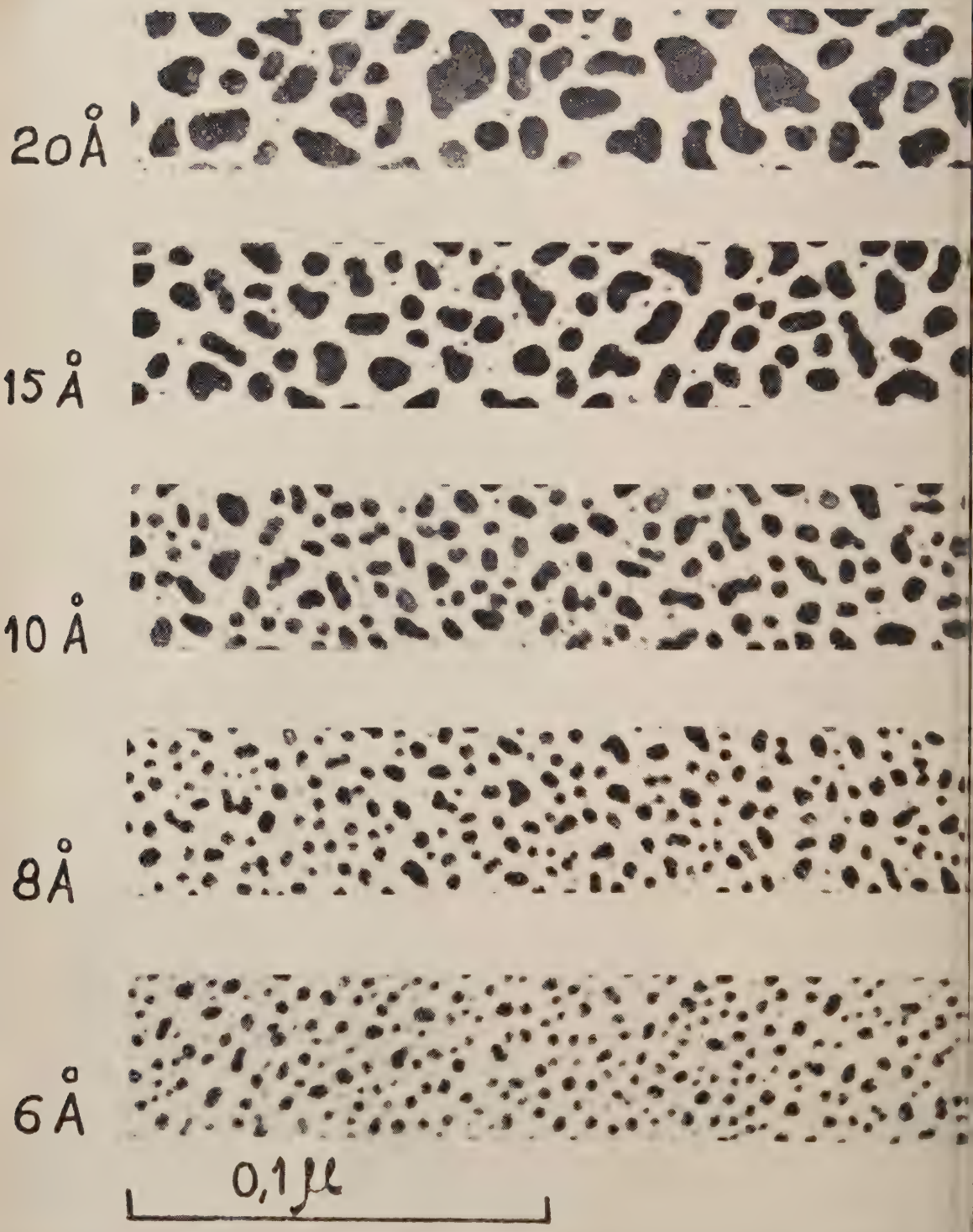

Fig. 4.15. — Micrographies de films d'or.
Les épaisseurs *équivalentes* sont indiquées à gauche.

aprés mesure, afin d'éviter de le compter deux fois. En fin de dénombrement, il est procédé éventuellement à un regroupement des classes, lorsque l'histogramme présente des creux.

Les films étudiés ont pour épaisseurs équivalentes 6, 8, 10, 15 et 20 Å. Les plus minces contiennent des grains beaucoup trop petits pour permettre une mise au point correcte au moyen de l'écran fluorescent ; il est donc nécessaire, pour chaque préparation, de prendre des « séries focales » de cinq clichés, parmi lesquels ont choisit le plus net. La figure 4.15 représente les micrographies obtenues.

4.2.1. *Dimension moyenne des grains*

(Etude comparative des résultats fournis par la microscopie et la diffraction).

Le tableau 4.4. indique pour chaque épaisseur le nombre de grains n_i groupés dans la classe ayant pour « centre » la dimension T_i (en Å) ; la figure 4.16 reproduit les histogrammes correspondants.

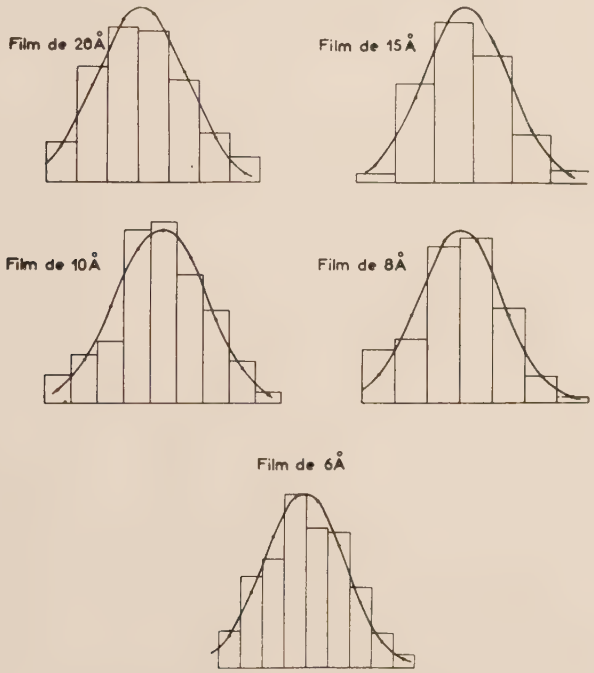

Fig. 4.16. — Répartition des dimensions dans les films d'or. Pour l'ajustement des courbes en cloche aux histogrammes, voir paragraphe 4.2.3.

TABLEAU 4.4

Film de 20 Å		Film de 15 Å		Film de 10 Å		Film de 8 Å		Film de 6 Å	
T_i	n_i	T_i	n_i	T_i	n_i	T_i	n_i	T_i	n_i
35	22	25	12	12	16	12	42	15	24
55	61	45	115	22	30	22	50	20	57
75	83	65	184	32	35	32	125	25	68
95	80	85	146	42	97	42	135	30	108
115	55	105	57	52	104	52	176	35	88
135	26	125	16	62	74	62	21	40	85
155	14			72	53	72	4	45	51
				82	25			50	22
				92	6			55	9

La dimension moyenne (*) :

$$\overline{T} = \frac{\Sigma n_i T_i}{\Sigma n_i}$$

s'en déduit immédiatement (tableau 4.5.) (**).

Nous allons comparer ces valeurs à celles que fournit la diffraction. Disons tout de suite que la gamme sur laquelle peut porter la comparaison est limitée par l'étude microscopique. En effet, du

TABLEAU 4.5

GRAIN MESURÉ PAR MICROSCOPIE

Epaisseur	Grain moyen
20 Å	87 Å
15 »	71 »
10 »	51 »
8 »	38 »
6 »	32 »

(*) Pour nous conformer aux notations habituelles en statistique, nous désignerons, dans ce chapitre, la dimension moyenne des grains par $\overline{T}$.

(**) Nos résultats sont en assez bon accord avec ceux publiés récemment par Chatterjee (51) qui indique 43 Å pour dimension moyenne des cristallites composant un film d'or de 10Å, alors que nous trouvons pour un film de même épaisseur des cristaux de 51 Å.

côté des fortes épaisseurs, la jonction des grains rend impossible une mesure des dimensions individuelles de ceux-ci, tandis que les films les plus minces (1 à 2 Å par exemple) contiennent des grains si petits qu'ils échappent à l'observation microscopique. Pour cette raison la comparaison des deux méthodes est limitée aux films d'épaisseurs comprises entre 6 et 15 Å. Le tableau 4.6 indique le résultat de l'étude par diffraction et la figure 4.17 résume les deux tableaux précédents.

TABLEAU 4.6

GRAIN MESURÉ PAR DIFFRACTION

Epaisseur	Grain moyen
15 Å	50 Å
5 »	24 »
2 »	17 »
1,5 »	13 »
1 »	11 »

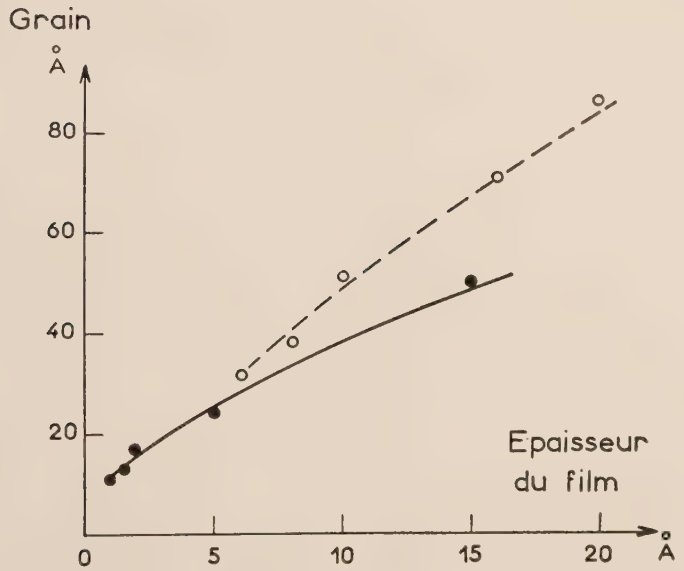

FIG. 4.17. — Comparaison de la dimension du grain cristallin déterminé par diffraction (●) et par microscopie (o), et représenté en fonction de l'épaisseur du film.

On constate que, si les résultats concordent sensiblement aux faibles épaisseurs, ceux que fournit la microscopie sont *plus forts*, et ils le sont d'autant plus que le film est plus épais ; la différence est de l'ordre de 30% pour le film de 15 Å d'épaisseur. Nous considèrerons que l'accord est très satisfaisant, compte tenu de la précision des deux méthodes ; nous pouvons donc admettre que chaque grain est formé d'un seul cristal ce qui paraît naturel étant donnée la petitesse de ces grains.

Peut-être certains grains, parmi les plus gros sont-ils formés de deux cristaux, ce qui rendrait compte du désaccord aux épaisseurs les plus fortes, mais cette conclusion est sans doute un peu hâtive ; il est difficile, par exemple, de tenir compte de la résolution finie de l'instrument qui est ici de 12 Å.

4.2.2. *Calcul de l'épaisseur équivalente du film à partir des micrographies*

En raison des inconnues qui subsistent dans la condensation sous vide des films minces (réflexions sur les parois de la cloche ou sur les molécules du gaz résiduel...) nous avons, à titre de recoupement, comparé (tableau 4.7) l'épaisseur équivalente déduite de la géométrie de l'évaporation (*) à l'épaisseur *calculée* à partir des micrographies. Nous avons, pour cela, utilisé le dénombrement précédent et calculé le volume des grains en les supposant sphériques.

TABLEAU 4.7

Epaisseur déduite de la géométrie de l'évaporation	Epaisseur calculée à partir des micrographies
6 Å	7 Å
8 »	10 »
10 »	14 »
15 »	19 »
20 »	24 »

Sur la figure 4.18 illustrant le tableau 4.7, la droite pointillée correspond au cas idéal d'un accord complet entre les deux métho-

(*) Nous avons pris pour valeur de la densité du métal en couche mince, celle du métal massif.

des. On constate que les valeurs obtenues à partir des micrographies sont légèrement plus fortes (*). Là encore, la précision des méthodes ne permet pas d'espèrer un accord plus satisfaisant. On pourrait,

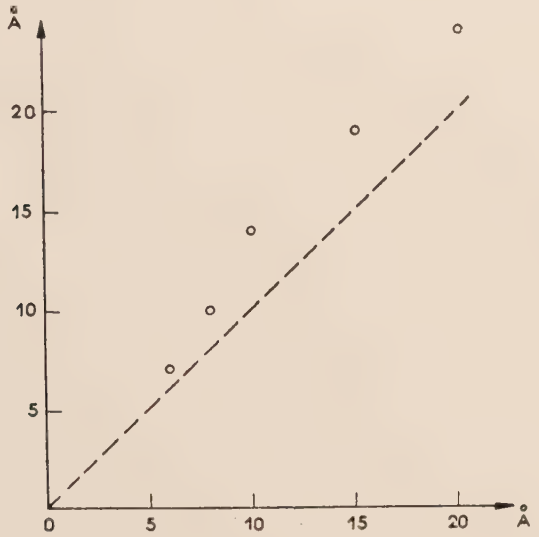

Fig. 4.18. — Comparaison de l'épaisseur des films calculée à partir des micrographies (ordonnées) à l'épaisseur déduite de la géométrie de l'évaporation (abscisses). La ligne pointillée correspond au cas où les deux calculs concorderaient.

bien entendu, admettre que les grains sont légèrement aplatis pour obtenir une concordance meilleure, mais il suffirait aussi d'enlever quelques angströms à chaque dimension de grain (résolution finie de l'instrument) pour obtenir le même résultat.

4.2.3. *Répartition des dimensions autour de la dimension moyenne*

Le premier examen des histogrammes (fig. 4. 16) évoque une répartition *gaussienne*. Cette première impression mérite d'être testée. Pour cela nous ferons intervenir les *indices de dispersion*, *écart-type* σ et *moments* α_q, définis respectivement par (52) :

(*) L'écart serait encore plus grand si les grains avaient été supposés cubiques.

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n}\sum_{1}^{n} n_i (T_i - \overline{T})^2} \qquad \alpha_q = \frac{\mu_q}{\sigma^q}$$

avec : $\mu_q = \frac{1}{n}\sum_{1}^{n} n_i (T_i - \overline{T})^q$ et $n = \Sigma n_i$

Nous calculerons en particulier, α_3 qui est habituellement pris comme mesure de la *dissymétrie*, puis *l'excès* $\alpha_4 - 3$ qui caractérise *l'aplatissement* par référence à une distribution parfaitement normale. Ces calculs sont résumés dans le tableau 4.8.

TABLEAU 4.8

Epaisseur	$\overline{T}$	σ	Dissymétrie	Aplatissement
20 Å	87 Å	30 Å	+ 0,13	— 0,5
15 »	71 »	23 »	+ 0,35	— 0,34
10 »	51 »	17 »	— 0,09	— 0,15
8 »	38 »	13 »	— 0,06	— 0,4
6 »	32 »	9,4 »	+ 0,29	— 0,17

On note que la dissymétrie toujours faible en valeur absolue (*) est de signe variable ; cet effet peut être dû à la limitation de chaque échantillon ou ... aux erreurs de mesure, et permet d'estimer symétrique la distribution réelle. L'aplatissement quoique toujours négatif, reste faible également.

Nous sommes donc fondés à pousser plus avant notre test de la loi Gaussienne. Nous procèderons par voie graphique, en portant en ordonnées une graduation *proportionnelle à l'aire sous la courbe normale*, c'est-à-dire à :

$$\int_{-\infty}^{t} \Phi(t)\, dt$$

avec : $\Phi(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot e^{\frac{-t^2}{2}}$

t étant *l'écart réduit* défini par : $t = \frac{T - \overline{T}}{\sigma}$

et en abscisses, une graduation équidistante poportionnelle aux largeurs de classe. Le caractère Gaussien de la population d'où sont

(*) Une dissymétrie de valeur 2 est considérée comme faible.

extraites les séries étudiées est alors attesté par l'*alignement* des points représentatifs. La figure 4.19 ainsi obtenue nous autorise dès lors à être affirmatifs et à « ajuster » aux histogrammes les courbes en cloche correspondantes.

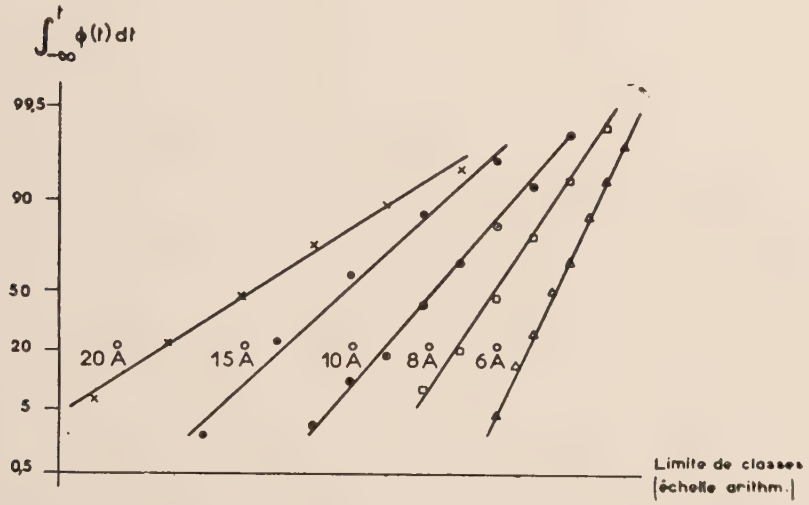

FIG. 4.19. — Test du caractère gaussien de la répartition des grains des films d'or autour de la dimension moyenne.

Tout d'abord, nous devons rendre ces derniers comparables, en adoptant des coordonnées sans dimensions. En abcisses, il est tout indiqué de prendre l'écart réduit t. Pour ce qui est des ordonnées, si n_i est l'effectif de la classe i d'intervalle Δ, on sait que la courbe normale des effectifs a pour équation :

$$n_i = \frac{n\,\Delta}{\sigma} \cdot \Phi(t_i)$$

Nous prendrons donc pour ordonnées :

$$\frac{n_i}{n} \cdot \frac{\sigma}{\Delta}$$

et une table des ordonnées de la courbe normale nous donnera les valeurs théoriques correspondantes $\Phi(t_i)$, c'est-à-dire les fréquences d'une population indéfinie ayant même $\overline{T}$, même σ et même aire sous la courbe que chacun des échantillons étudiés. Les courbes de la figure 4.16 ont été obtenues de cette manière.

CONCLUSION

CONFRONTATION DES RÉSULTATS THÉORIQUES ET EXPÉRIMENTAUX. INTERPRÉTATION

Les figures C.1 à C.4 résument la confrontation de nos résultats théoriques (chap. III) et expérimentaux (chap. IV) sous la forme d'une représentation graphique des *décalages relatifs* en fonction de la grosseur des cristaux. Précisions que les points théoriques ont été obtenus en construisant, à partir des valeurs numériques de la fonction G, le premier maximum de la fonction f^2G, pour

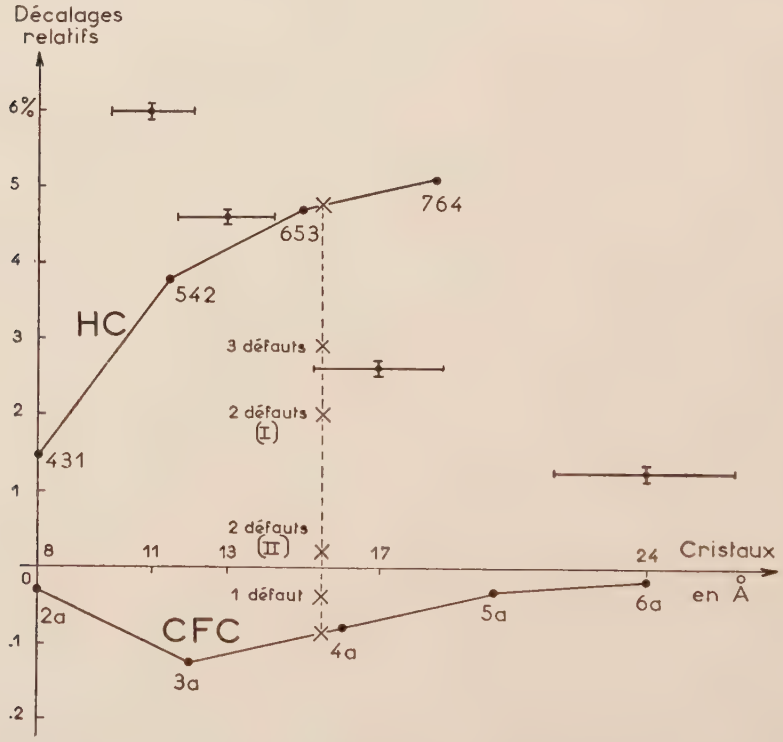

Fig. C.1. — Comparaison des décalages relatifs théoriques (● ou x) et expérimentaux (⊢—●—⊣) de l'or.

chacun des édifices cristallins indiqués sur ces figures (les calculs intermédiaires ne sont pas représentés).

Une première constatation s'impose. Tous les points théoriques se trouvent en dehors de l'axe des abcisses. Il en résulte que, un cristal *CFC* ou *CC absolument normal quant à sa constante réticulaire*

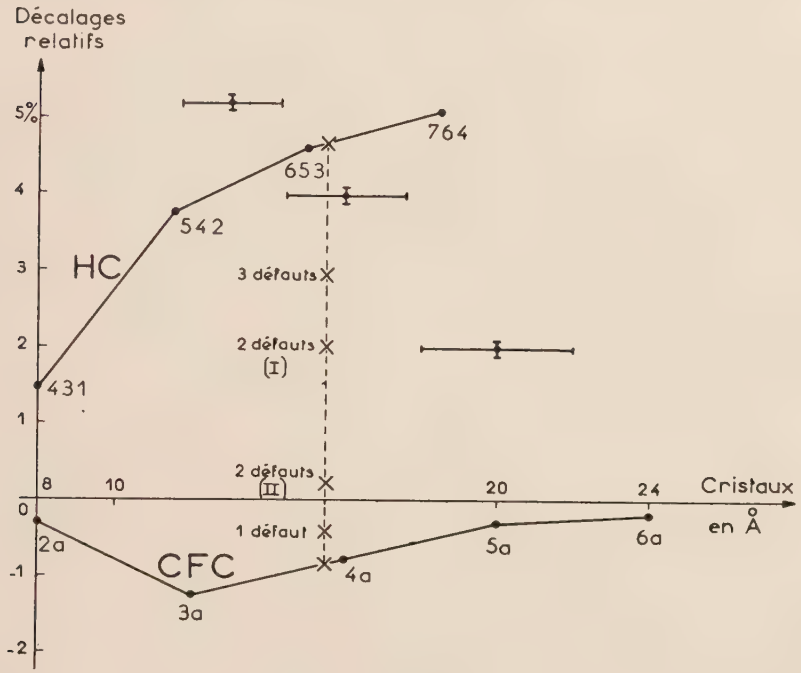

Fig. C.2. — Comparaison des décalages relatifs théoriques (● ou x) et expérimentaux (I——T——I) de l'argent.

et à sa structure devrait donner naissance, dès que ses dimensions descendent au-dessous d'une trentaine d'Angströms, à un premier maximum de diamètre *plus faible* que celui prévu par la théorie du cristal indéfini. A notre connaissance, cet *effet de taille* n'avait jamais été aussi nettement mis en évidence.

Par suite, sur ces figures, c'est *la différence* (quand elle existe) *entre les ordonnées des points théoriques et expérimentaux* qui devra faire l'objet d'une explication alors que nos prédécesseurs ont simplement attribué l'*ordonnée* des points expérimentaux à une variation de paramètre du cristal.

Nous commenterons d'abord les résultats concernant les métaux *CC* (fig. C.3 et C.4) ; leur interprétation est plus facile. Il est visible

que les décalages théoriques sont en bon accord avec les décalages expérimentaux. La très légère différence qui subsiste, de 0,2% environ, est de l'ordre de grandeur des erreurs de mesure. Aussi, et bien que ces différences soient de même sens que tous les points expérimentaux, nous n'affirmerons pas qu'il subsiste une variation de maille, qui serait d'ailleurs très faible.

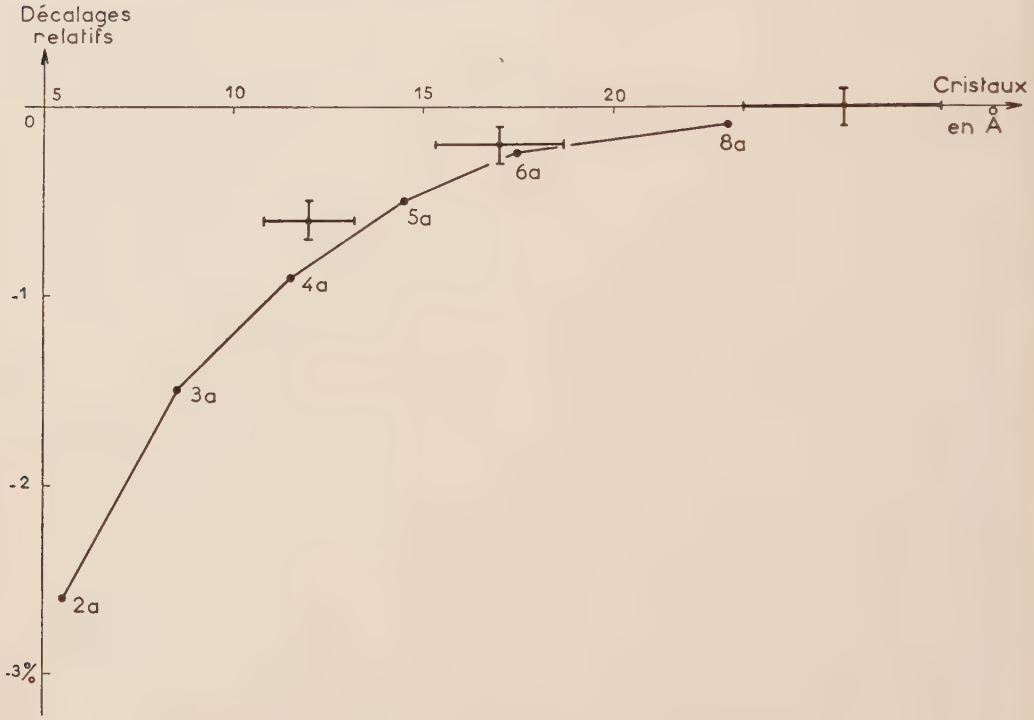

Fig. C.3. — Comparaison des décalages relatifs théoriques (•) et expérimentaux (⊢—•—⊣) du fer.

Le cas des métaux *CFC* est plus délicat à analyser (fig. C.1 et C.2). Il ne saurait être question, en effet, d'attribuer à une variation du paramètre le décalage de 7% obtenu pour des cristaux d'or de 11 Å. Ce chiffre est, en effet, 30 fois plus fort que le résidu trouvé dans le cas des métaux CC. On ne voit pas pourquoi l'existence de forces non compensées produirait dans les deux cas des effets aussi différents, alors que les compressibilités de l'or et du fer (par exemple) sont très voisines (53).

A notre avis cette différence fondamentale entre les résultats expérimentaux des structures *CFC* et *CC* est due à la présence de *défauts d'empilement*. On constate, en effet, sur les figures C.1 et C.2 que la position d'un point expérimental quelconque *entre* les deux graphiques peut être entièrement expliquée par la présence de défauts en proportion d'autant plus grande que le cristal est plus

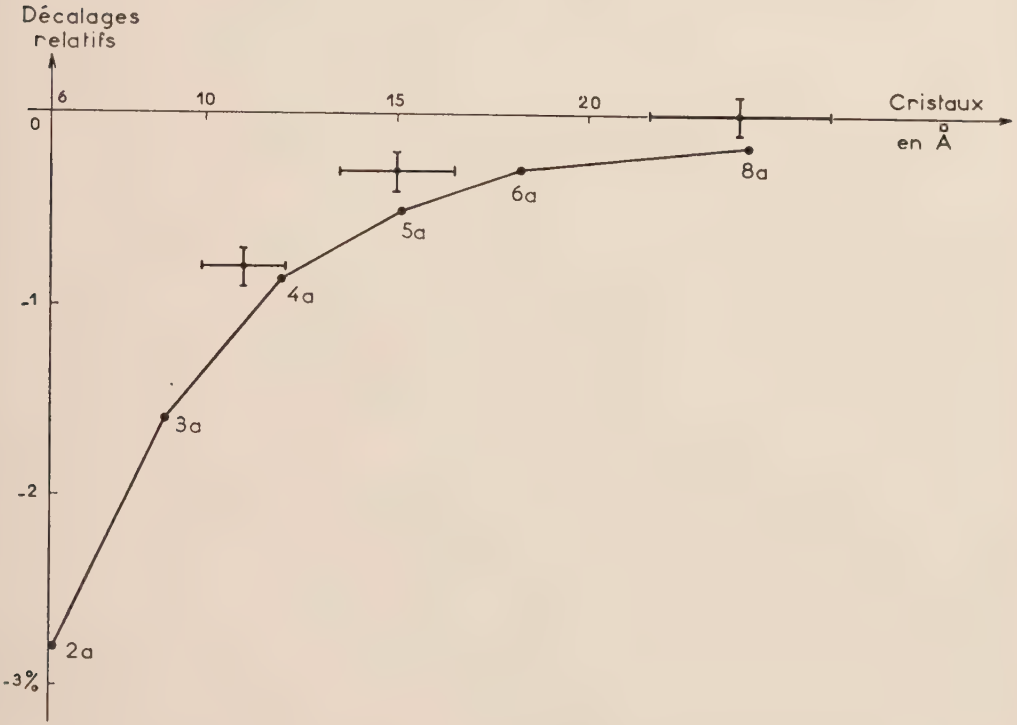

Fig. C.4. — Comparaison des décalages relatifs théoriques (●) et expérimentaux (⊢—●—⊣) du vanadium.

petit ; le cas extrême serait une structure purement *HC*. Cette interprétation s'accorde avec de nombreuses publications antérieures faisant état de l'existence de défauts (54 à 58) ou d'une phase hexagonale (59 à 61) dans les films déposés par vaporisation thermique. Les anomalies d'intensité de l'anneau 200 et même la disparition complète de cet anneau pour les plus petits cristaux viennent à l'appui de notre interprétation (comparer le premier maximum des figures 3.4 et 3.12).

Cependant le cas extrême évoqué ci-dessus devient lui-même insuffisant pour expliquer la position du point expérimental correspondant à un cristal d'or de 11 Å. C'est seulement pour ces très petites dimensions qu'une faible *diminution* de la distance interatomique pourrait en rendre compte, à partir d'une structure déjà totalement *HC*.

Le reproche que l'on peut faire à la partie expérimentale de ce travail est que toute la discussion est basée sur l'étude *d'un seul anneau*, le seul d'intensité appréciable dans les diagrammes qui présentent des anomalies de diamètre. Si l'on voulait améliorer cette étude, tout l'effort devrait donc tendre à *augmenter la quantité d'information* fournie par l'expérience. Dans ce but, on pourrait envisager :

— Le dépôt des films minces sur *support froid* (température de l'air ou de l'hélium liquides). L'emploi de basses températures éviterait peut être d'avoir recours à de très faibles épaisseurs, donc à *très peu de matière* pour l'obtention de *petits* cristaux. Elle aurait, par contre, l'inconvénient d'introduire de nouvelles difficultés expérimentales, en particulier une contamination beaucoup plus rapide.

— L'emploi de la *diffraction des neutrons*. Le facteur de diffusion atomique pour les neutrons étant constant, on pourrait ainsi s'affranchir de la décroissance rapide du facteur f^2 et le diagramme serait directement comparable à la fonction G. Mais il faudra attendre, pour cela, que l'amélioration des techniques et l'intensité des sources permette la mesure du flux diffracté par des couches de quelques angströms d'épaisseur.

Nous pensons, cependant, que la mise en œuvre de ces divers moyens ne saurait radicalement modifier le résultat de ce travail, qui peut se résumer comme suit.

L'interprétation hâtive des résultats expérimentaux amenait à déduire de ceux-ci une *diminution* du paramètre pouvant atteindre 6% pour les métaux *CFC* et une *augmentation* pouvant atteindre 1% pour les métaux *CC*. Notre conclusion est toute différente : les décalages expérimentaux s'expliquent à peu près intégralement par la présence de *défauts d'empilement* dans le premier cas et par un *effet de taille* dans le deuxième. La théorie de Lennard-Jones qui prévoit toujours une ~~contraction~~ dilatation de 5% environ est donc, dans tous les cas examinés dans cette étude, en contradiction avec nos résultats.

APPENDICES

APPENDICE I

Constantes physiques des métaux étudiés et constantes fondamentales

Elément	Symbole	Numéro atomique	Poids atomique	Densité	Point de fusion °C	Constante réticulaire (à la t. ambiante)
Vanadium..	V	23	50,95	6,07	1726	3,034 Å
Fer.....	Fe	26	55,85	7,90	1535	2,860 »
Argent.....	Ag	47	107,88	10,5	960	4,078 »
Or.....	Au	79	197,2	19,3	1063	4,070 »

Charge de l'électron : $e = 4{,}802.\ 10^{-10}$ ues.cgs
Masse de l'électron au repos : $m = 9{,}108.\ 10^{-28}$ g
Constante de Planck : $h = 6{,}624.\ 10^{-27}$ erg.s
Premier rayon de Bohr : $a_0 = 0{,}529.\ 10^{-8}$ cm

APPENDICE II

Valeurs de $f^2 / Z^{2/3}$ (Thomas-Fermi)
(d'après Mott et Massey, *The Theory of atomic collisions*, p. 190)

$$\mu = \frac{3^{2/3} \hbar\, v \sin\theta}{2^{7/3}\, \pi^{1/3}\, e^2 Z^{1/3}}$$

μ	$f^2 / Z^{2/3}$
0,1	1460 $.10^{-18}$ cm^2
0,2	678
0,3	344
0,4	202
0,5	122
0,6	79
0,7	54
0,8	44
0,9	29,6
1	18,7
1,5	6,43
2	2,52

APPENDICE III

Valeurs de f^2 (en barns) pour les métaux étudiés
(d'après la table de l'appendice II)

V		Fe	
x	f^2	x	f^2
5,49	2780.10⁶	5,41	3030.10⁶
7,32	1640 »	7,22	1780 »
9,15	990 »	9,02	1070 »
11,0	640 »	10,8	695 »
12,8	437 »	12,6	475 »
14,6	356 »	14,4	387 »
16,5	240 »	16,2	260 »
18,3	151 »	18,0	164 »
27,4	52,1 »	27,0	56,6 »
36,6	20,4 »	36,0	22,1 »

Ag		Au	
x	$f2$	x	$f2$
3,14	19000.10⁶	3,73	26900.10⁶
6,28	8800 »	7,44	12500 »
9,42	4470 »	11,2	6330 »
12,6	2620 »	14,9	3720 »
15,7	1590 »	18,6	2240 »
18,8	1030 »	22,3	1450 »
22,0	700 »	26,0	994 »
25,1	572 »	29,7	810 »
28,2	384 »	33,5	545 »
31,4	243 »	37,2	344 »

APPENDICE IV

Diffusion inélastique des électrons
(d'après Mott et Massey, *The theory of atomic collisions*, p. 240)

$$\nu = \frac{\mu}{(6\,\pi\,Z)^{1/3}}$$

ν	S
0,05	0,319
0,1	0,486
0,2	0,674
0,3	0,776
0,4	0,839
0,5	0,880
0,6	0,909
0,7	0,929
0,8	0,944
0,9	0,954
1	0,963

BIBLIOGRAPHIE

1. — L. R. Maxwell, S. B. Hendricks et V. M. Mosley, — *Phys. Rev.*, 52, 1937, p. 968.
2. — J. E. Lennard-Jones et B. Dent. — *Proc. Roy. Soc. Lond. A.* 121, 1928, p. 247.
3. — J. E. Lennard-Jones, *Zs. f. Krist*, 75, 1930, p. 215.
4. — C. S. Lu et E. W. Malmberg, — *Rev. Sci. Intr.*, 14, n° 9, 1943, p. 271.
5. — F. W. C. Boswell. — *Phys. Rev.*, 91, 1950, p. 80.
6. — F. W. C. Boswell. — *Proc. Phys. Lond. A*, 64, 1951, p. 465.
7. — C. R. Berry. — *Phys. Rev.*, 88, n° 3, 1952, p. 596.
8. — J. P. Borel, Thèse. — *Mémoires de la Société Vaudoise de Sciences Naturelles*, Vol. 11, fasc. 2, n° 68, 1955.
9. — R. Riedmiller. — *Zs, f. Phys.*, 102, 1936, p. 408.
10. — V. E. Cosslett. — *Proc. Phys. Soc. Lond.*, 49, 1937, p. 121.
11. — P. D. Dankov et N. A. Shishakov. — *C. R. acad. Sc. U.R.S.S.* 24, n° 6, 1939, p. 553.
12. — N. A. Shishakov, J. E. T. F., 10, 1940, p. 1949.
13. — N. A. Shishakov, J. E. T. F., 22, n° 2, 1952, p. 241.
14. — S. N. Chatterjee. — *Indian J. Phys.*, 31, n° 2, 1957, p. 110.
15. — K. Meyerhoff. — *Z. Naturforsch A. Dtsch.*, 12 a, 1957, p. 23.
16. — G. I. Finch et S. Fordham. — *Proc. Roy. Soc. Lond*, 48, 1936, p. 85.
17. — H. Boochs. — *Ann. d. Phys.*, 35, 1939, p. 333.
18. — N. Kato. — *J. Phys. Soc. Jap.*, 6, n° 6, 1951, p. 502.
19. — N. A. Shishakov. — *Phys. Z. Sowjet*, 12, 1937, p. 20.
20. — Z. G. Pinsker. — *Electron diffraction, traduction anglaise*, Butterworths scientific publications, Londres, 1953.
21. — H. P. Klug et L. E. Alexander. — *X-ray diffraction procedures*, John Wiley, New York, 1954.
22. — N. F. Mott et H. S. Massey. — *The theory of atomic collisions*, Oxford, Clarendon Press, 1949.
23. — N. F. Mott. — *Proc. Roy. Soc. Lond A.* 127, 1930, p. 658.
24. — L. Pauling et J. Sherman. — *Zs. f. Krist*, 81, 1932, p. 1.
25. — E. C. Bullard et H. S. Massey. — *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 26, 1930, p. 556.
26. — L. Bewilogua. — *Phys. Z*, 32, 1931, p. 740.
27. — W. Heisenberg. — *Phys. Z.*, 32, 1931, p. 737.
28. — P. M. Morse. — *Phys. Z.*, 33, 1943, p. 443.
29. — L. H. Thomas. — *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, 23, 1927, p. 542.
30. — E. Fermi. — *Zs. f. Phys.*, 48, 1928, p. 73.
31. — R.W. James. *Tue crystalline State*, vol. II, *The optical Principles of the Diffractton of X — rays*, G. Bell and Sons, Londres, 1948.

32. — L. H. Germer et A. H. White. — *Phys. Rev.*, 60, 1941, p. 447.
33. — C. Morozumi et H. L. Ritter. — *Acta Cryst.*, 6, 1953, p. 588.
34. — H. Boersh. — *Z. Physik.* 119, 1942, p. 154.
35. — N. A. Shishakow. — *J.E.T.F.*, 19 n° 5, 1949, p. 431.
36. — P. Midecke. — *Ann. Phys. Dtsch.*, 5, 1960, p. 174.
37. — S. Lennander. — *Arkiv. f. Fysik*, 8, n° 54, 1954, p. 551.
38. — L. Lafourcade. — Thèse, Toulouse 1952.
39. — A. Guinier. — *Théorie et technique de la radiocristallographie*, Dunod, 1956, 2e édit.
40. — A. G. Quarrell. — *Proc. Phys. Soc.*, 49, 1937, p. 279.
41. — H. Mark. — *Trans. Farad. Soc.*, 25, 1929, p. 387.
42. — R. Riedmiller. — *Ann. d. Phys.*, 20, 1934, p. 377.
43. — P. Scherrer. — *Göttinger Nachr.*, 1918, p. 98.
44. — R. Brill. — *Z. Krist*, 87, 1934, p. 275.
45. — F. Kirchner. — *Ann. d. Phys.* 13, 1932, p. 38.
46. — S. Kuwabara. — *J. Phys. Soc. Jap.*, 12, n° 6, 1957, p. 637.
47. — G. D. Archard. — *British, J. of Appel. Phys.*, 5, 1954, p. 19.
48. — A. Winkelman. — *Z. angew. Phys. Dtsch*, 7, n° 6, 1955, p. 296.
49. — A. Winkelman. — *Z. angew. Phys. Dtsch*, 8, n° 5, 1956, p. 218.
50. — S. Yamaguchi. — *Z. angew. Phys. Dtsch*, 8, n° 5, 1956, p. 221.
51. — S. N. Chatterjee. — *Naturwis.*, 5, 1958, p. 106.
52. — E. Borel, R. Deltheil et R. Huron. — *Probabilités Erreurs*, Armand Colin, Paris 1954.
53. — W. Hume Rothery. — *Atomic theory for Students of metallurgy, the institute of metals*, Londres, 1955.
54. — K. Kimoto. — *J. Phys. Soc. Jap.*, 8, n° 6, 1953, p. 762.
55. — H. Morimoto. — *J. Phys. Soc. Jap.*, 13, n° 9, 1958, p. 1015.
56. — T. B. Rymer, F. J. Fayers et S. J. Hewitt. — *Proc. Phys. Soc. B*, 69, 1956, p. 1059.
57. — T. B. Rymer. — *Nuovo Cimento*, supplément, 6, Ser. 10, 1957, p. 294.
58. — A. Art et A. Ponslet, — *Journal de Physique et le radium*, « Physique appliquée », 21, n° 7, 1960, p. 73 A.
59. — H. Konig. — *Phys. Verhdlg. Dtsch*, 8, n° 8, 1957, p. 240.
60. — A. Bublik et B. I. A. Pines. — *Dokl. Akad. Nauk.* S. S. R. R., 87, n° 2, 1952, p. 215.
61. — A. Bublik. — *Dokl. Akad. Nauk.*, S. S. R. R., 95, 1954, p. 521.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION 9

CHAPITRE I. — APERÇU HISTORIQUE. JUSTIFICATION DU PRÉSENT TRAVAIL 11
1.1. — *Aperçu historique* 11
1.2. — *Justification du présent travail* 13

CHAPITRE II. — THÉORIE DE LA DIFFRACTION PAR LES TRÈS PETITS CRISTAUX 16
2.1. — *Diffusion cohérente des électrons par un atome* 16
2.2. — *Diffusion incohérente des électrons par un atome* 20
2.3. — *Diffraction des électrons par un très petit cristal. Formule de Debye* 21

CHAPITRE III. — EMPLOI DU CALCUL AUTOMATIQUE 26
3.1. — *Considérations générales* 26
3.2. — *Cristaux cubiques à faces centrées* 29
3.2.1. — Cristaux *CFC* de forme cubique 29
3.2.2. — Cristaux *CFC* de forme parallélépipédique 41
3.2.3. — Cristaux *CFC* en forme de cubo-octaèdre 44
3.2.4. — Cristaux *CFC* en forme de rhomboèdre allongé 44
3.2.5. — Cristaux *CFC* dérivés du rhomboèdre allongé par développement de deux faces opposées 46
3.3. — *Cristaux* HC *en forme de prisme droit* 48
3.4. — *Influence des défauts d'empilement sur la fonction d'interférence* 53
3.5. — *Cristaux cubiques centrés* 55
3.5.1. — Cristaux *CC* de forme cubique 55
3.5.2. — Cristaux *CC* dérivés du rhomboèdre aplati par développement de deux faces opposées 55

CHAPITRE IV. — EMPLOI DE LA DIFFRACTION DES ÉLECTRONS ET DE LA MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE 63
4.1. — *Emploi de la diffraction des électrons* 64
4.1.1. — Le diffractographe 64
4.1.2. — Préparation des films 70
4.1.3. — Dépouillement des diagrammes 71
4.1.4. — Résultats 78
4.2. — *Emploi de la microscopie électronique* 85
4.2.1. — Dimension moyenne des grains 87
4.2.2. — Calcul de l'épaisseur équivalente du film à partir des micrographies 90
4.2.3. — Répartition des dimensions autour de la dimension moyenne 91

CONCLUSION. CONFRONTATION DES RÉSULTATS THÉORIQUES ET EXPÉRIMENTAUX. INTERPRÉTATION 94

APPENDICES 99

BIBLIOGRAPHIE 101

Imp. F. BOISSEAU, Rue du Taur, 34 - TOULOUSE (France)
Dépôt légal, 2e trimestre 1962

DEUXIÈME THÈSE

LE PROBLÈME DES ANTI-PHASES DANS LES ALLIAGES MÉTALLIQUES

Vu et permis d'imprimer
Toulouse, le 12 avril 1962.
Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université,
P. DOTTIN.

Vu : Bon à imprimer
Toulouse, le 12 avril 1962.
Pour le Président,
le Doyen de la Faculté des Sciences,
E. DURAND.